北海道大学
水産学部研究彙報

第5巻　第3号

JAN 1955
LIBRARY
FOR
FISH & WILDLIFE
SERVICE

BULLETIN
OF THE
FACULTY OF FISHERIES
HOKKAIDO UNIVERSITY

Vol. 5　No. 3

北海道大学水産学部
函館市
昭和29年11月

FACULTY OF FISHERIES, HOKKAIDO UNIVERSITY
HAKODATE, JAPAN
NOVEMBER, 1954

目　次

Differences in catalase activity in the tissues and blood between the smolt and parr of masu, *Oncorhynchus masou* ······ Shinjiro KOBAYASHI & Ryogo YUKI (223)

New species of *Porphyra*, epiphytic on *Chorda Filum* from Hokkaido ······ Hikcei OHMI (231)

First record of a strange bathypelagic species, referable to the genus *Centrolophus* (Centrolophidae, Stromateiformes) from Japanese waters, with remarks on the specific differentiation ······ Tatsuji UENO (240)

サクラマス（*Oncorhynchus masou*）の変態と血液中の二三の窒素化合物 ······ 久保達郎 (248)

ホッケ肉の化学的研究 ······ 藤井豊 (253)

可溶性アルギン酸塩類の粘性について ······ 小黒美樹 (277)

ホッケ肉の腐敗に関する研究．第1報　ホッケ肉の腐敗速度並びに製品原料としての鮮度限界に関する研究 ······ 谷川英一・川南不止夫・八木忠夫 (289)

罐詰工場の細菌汚染並びに消毒に関する研究．第1報　罐詰工場における細菌汚染度 ······ 谷川英一・紀谷忠彦 (299)

罐詰工場の細菌汚染並びに消毒に関する研究．第2報　罐詰工場におけるサリノール消毒の効果 ······ 谷川英一・紀谷忠彦 (305)

漁船の環動半径の推定について ······ 近藤忠夫 (308)

DIFFERENCES IN CATALASE ACTIVITY IN THE TISSUES AND BLOOD BETWEEN THE SMOLT AND PARR OF MASU, *ONCORHYNCHUS MASOU*

Shinjiro KOBAYASHI and Ryogo YUKI
Faculty of Fisheries, Hokkaido University

The trigger mechanism for the smolt transformation of the salmonid fishes has not yet been demonstrated. However, Fontaine and his co-workers have reported a series of biochemical changes associated with the parr-smolt transformation. The literature of this problem has been reviewed in detail by Fontaine[1] and Hoar.[2][3] The latter has concluded that the parr-smolt transformation involves morphological, biochemical and ethological changes and is associated with increased endocrine activity, and that the precise patterns of fish migration are dependent upon a delicate interrelationship between the fish and the cyclical changes in its environment.[3]

As far as the present authors are aware, there have been very few reports on enzymatic studies in relation to the parr-smolt transformation. Only the study of the serum lipase of the Atlantic salmon has been reported by Fontaine *et al.*[4] Cyto-histological differences of the mitochondrial and Golgi materials of the chloride cells in the gill have been found between the smolt and parr of *C. masou*.[5] It may be said that the finding is related to this field but indirectly.

In the previous paper,[6] the authors reported that a high catalase activity of the kidney is commonly found in the salmonid fishes, and proposed that this specificity may be associated with their osmoregulatory potentiality though the physiological significance of the tissue catalase activity is not clear at present. However, the specificity just described may be of some genetic significance which is common to the salmonid fishes or to the fishes evolutionally new, as Spiegelman's concept in the microorganisms and in the mice.[7][8] Also, the reason why both the smolt and parr show equally such a high catalase activity in the kidney is obscure. With such things in mind, the present experiment was undertaken to find in the smolt and parr of *O. masou* some differences in the seasonal changes of the catalase activity in the tissues and blood.

The authors wish to acknowledge their sincere gratitude to Mr. T. Kubo of Hokkaido University who aided in supplying the fishes used and the data on the water temperature of the pond in which they were reared.

MATERIALS AND METHODS

Fishes. Larvae of *O. masou* hatch out late in autumn in the freshwater area, and after having spent there more than one year the smolts of this salmon migrate

into the sea in the period from May to June in Hokkaido.[9] The fishes used are those which were artificially fertilized and reared in a freshwater pond of the Faculty of Fisheries at Nanaye near Hakodate. At the end of March of the second year, the smolts begin to appear in the pond though the smoltification is yet faint in most of them. So, both the smolts and the parrs used in this month were carefully selected. Even if the smolts were retained in the freshwater pond for a prolonged period, they did not show any high mortality as in the case of the chum salmon fry.[10] However, at the end of September no smolts were yet observed in the pond. Possibly, it may be reduced to the converse transformation of smolt-parr which occurred in September. In this experiment, 57 parrs and 36 smolts were sacrificed. The smolts used were all female, and the parrs were all male except the two parr-females used in August.

The fishes used in the period from June 30 to February 11 are those which were reared in the years 1952—'54, and those from March 29 to June 2 in 1953—'54. Although the fishes of the former group were relatively poor in growth when compared with those of the latter, the comparison of the enzymatic activity in both the smolt and parr sampled at the same time may be allowable. The growth of the fishes and the water temperature of the pond are given in Tables 1 and 2.

Table 1. Growth of the smolt and parr of *Oncorhynchus masou* reared in a freshwater pond

Body \ Date		March 29, '54	April 26, '54	June 2, '54	June 30– July 9, '53	July 29, '53	Aug. 25, '53	Sept. 25, '53	Nov. 27, '53	Feb. 11, '54
No. of fishes		8	1	6	10	6	8	8	4	6
Parr	L* ±σ	115±11	116	154±10	141±18	148±12	167±27	166±26	163±17	173±21
	Wt±σ	24± 7	22	53±16	49±14	56±15	87±45	84±40	61±19	76±28
No. of fishes		8	6	6	8	—	8	—	—	—
Smolt	L* ±σ	125± 2	131± 7	151± 9	129± 7	—	148±12	—	—	—
	Wt±σ	25± 2	44± 6	44± 6	23± 4	—	49±11	—	—	—

* Total length

Table 2. Monthly average of the water temperature of the pond

Year	1953							1954					
Month	June	July	Aug.	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.	Jan.	Feb.	March	April	May	June
Water temp. C°	12.2	15.0	15.9	14.2	11.0	5.0	3.2	2.2	3.1	4.7	8.7	11.6	12.4

The catalase activity of the liver, kidney, gill, stomach and white skeletal muscle, and of the blood was examined. The method of the estimation of them is the same as that described in the previous paper.[6]

RESULTS

Differences in the catalase activity in the tissues and blood between the smolt and parr

As already described, the smolts were found in the pond in the period from March to August. In this period, the catalase activity of the liver, kidney, gill, stomach, muscle and blood of the smolt was compared with that of the parr at intervals of about a month. The significance of the differences between them is indicated in Table 3. The seasonal changes of the catalase activity in the two forms are illustrated in Figs. 1 and 2.

Table 3. Comparison of the catalase activity of the tissues and blood in the smolt and parr

Date of exp.	Smolt or parr probability	No. of fishes	Catalase activity ± Standard error of mean *					
			Liver	Kidney	Blood	Gill	Stomach	Muscle
March 29, '54	Smolt	8(1)	40±2.2	12±0.7	15±0.7	1.1±0.36	0.87±0.18	0.09±0.01
	Parr	8(1)	47±2.0	11±1.1	20±1.7	1.3±0.16	1.3 ±0.45	0.09±0.04
	P**		<0.05	0.53	<0.02	0.63	0.40	——
April 26, '54	Smolt	6	46±2.4	11±1.1	17±1.3	1.0±0.17	1.0 ±0.24	0.10±0.01
	Parr	1	46	13	21	1.5	0.82	0.11
	P		——	——	——	——	——	——
June 2. '54	Smolt	6	53±2.3	14±1.1	16±1.4	1.5±0.22	0.71±0.16	0.08±0.04
	Parr	6	40±1.5	10±1.1	19±1.6	1.4±0.15	1.2 ±0.38	0.12±0.02
	P		<0.001	<0.05	0.21	0.72	0.27	0.41
June 30 – July 9, '53	Smolt	8	58±1.7	18±0.7	18±0.7	1.9±0.17	1.2 ±0.12	0.34±0.12
	Parr	10	64±2.4	18±1.5	13±0.2	2.3±0.54	0.93±0.10	0.20±0.04
	P		0.06	——	<0.001	0.49	0.10	0.29
Aug. 25, '53	Smolt	8(2)	65±1.6	13±0.9	19±1.4	2.1±0.29	0.64±0.16	0.31±0.13
	Parr***	8	63±1.7	9.8±1.12	23±3.1	3.0±0.48	0.74±0.12	0.52±0.18
	P		0.40	<0.05	0.34	0.15	0.49	0.37

* Standardard error of mean $=\sqrt{\Sigma d^2/n(n-1)}$

** Probability was calculated from the table of Student's t, using the equations:

$$t = m_1 - m_2 / \sqrt{SE_1^2 - SE_2^2} \quad \text{and} \quad n = (n_1 - 1) + (n_2 - 1),$$

where m_1 and m_2 represent the two means, SE_1 and SE_2 the two standard errors, and n_1 and n_2 are the number of fishes from which the respective means are obtained.

*** Of the eight parrs examined, two were female.

(1) Eight fishes were examined only on the blood and 5 on the other tissues; (2) 8 on the liver, kidney and blood, and 5 on the gill, stomach and muscle.

Liver. Except the case of June 2, the liver catalase activity of the parr is nearly equal to, or rather higher than, that of the smolt. For example in March, the activity of the parr is higher than that of the smolt, and the difference between them is probably significant ($P<0.05$). Then the activity of the parr declines suddenly at the beginning of June and becomes significantly lower than that of the

smolt ($P<0.001$). However, at the beginning of July it returns to the level nearly equal to, or rather higher than that of the smolt. Thus, the first peak of the activity in the parr is found at the end of July. In August, the activity of the parr shows a slight depression. Possibly, the peak of the activity in the smolt may also be found in July if examinations were made.

Generally, the liver catalase activity of the smolt increases progressively and linearly accompanying with the growth of the fish body, while that of the parr shows a complicated, up-and-down fluctuation, at least in the comparable period in the two forms.

Kidney. The kidney catalase activity in both the smolt and parr resembles each other in their levels and also in their seasonal fluctuations. However, only at the beginning of June is the activity higher in the smolt than in the parr the same as in the case of the liver; the difference between them is probably significant ($P<0.05$). It is noticeable that in spite of the marked growth of the body in the parrs of this stage the kidney catalase activity does not increase at all. The peaks of the activity in the two forms were found at the same month, the beginning of July. At the end of August, both forms show a sudden fall of the activity, respectively. Then, the fall of the parr is more marked than that of the smolt, and the difference between them is also probably significant ($P<0.05$).

Blood. At the end of March, the blood catalase activity of the parr is higher than that of the smolt; the difference between them is probably significant ($P<0.02$). Thereafter, the activity of the parr progresses to become nearly equal to, or rather higher than that of the smolt. However, at the beginning of July the activity of the parr falls off suddenly, showing conversely to be significantly lower than that of the smolt ($P<0.001$). That is, the sudden fall of the blood catalase activity in the parr was found to be delayed about a month, when compared with the similar depression of the activity in the liver and with the standstill of the activity in the kidney. However, such a depression of the activity in the parr returns to the normal level in the next month.

Gill, stomach and muscle. No significant differences of the catalase activity in any of these tissues were found between the parr and smolt, as indicated in Table 3 and Fig. 2.

Seasonal changes of the catalase activity of the tissues and blood in the parr

The changes of the catalase activity of the tissues and blood of the parr in the period between March and August have been described in the preceding chapter. The changes subsequent to this period will be stated below. Those changes are illustrated in Figs. 1 and 2.

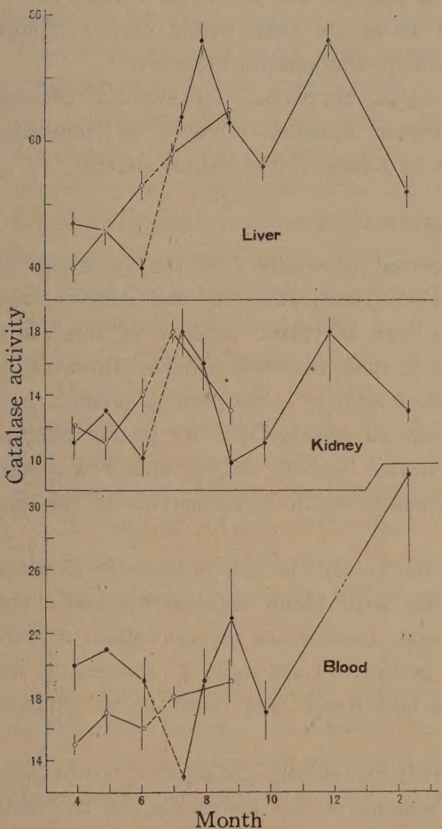


Fig. 1. Seasonal changes in the catalase activity of the liver, kidney and blood in the smolt and parr; each bar indicates the standard error of the mean.

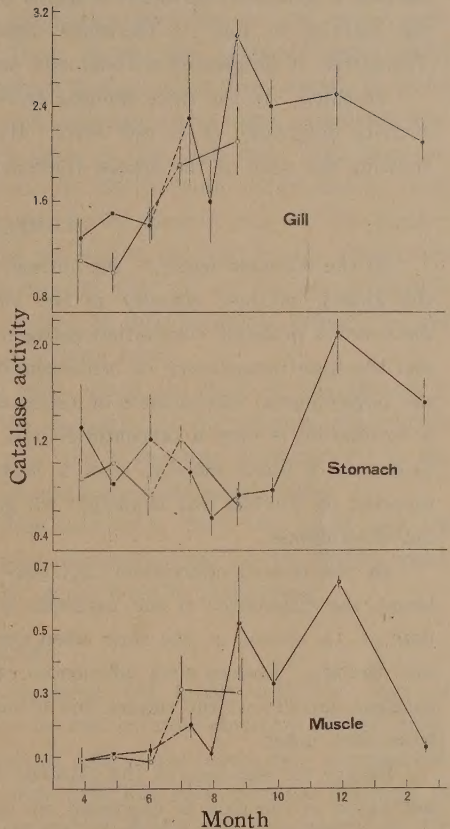


Fig. 2. Seasonal changes in the catalase activity of the gill, stomach and white skeletal muscle in the smolt and parr; each bar indicates the standard error of the mean.

Liver, kidney and muscle. The seasonal changes of the catalase activity in both the liver and kidney progress in a similar manner. That is, the activity of both tissues shows a sudden fall early in autumn, respectively. In November, the activity of both tissues increases promptly to the level equal to that in summer, showing respective second peaks. In February, the activity of both tissues falls again, but slightly. Although the muscle catalase activity is very low, its seasonal change goes on similarly to those of the liver and kidney.

Blood. In September, a slight fall was also fonnd in the catalase activity of the blood. After this fall, the activity appeared to increase progressively till February.

Gill. Of the various tissues examined, only the catalase activity of the gill showed a somewhat different progress of the seasonal change. After a slight fall of the activity in July, it increased rapidly up to the peak within only a month. Thereafter, it progressed without any marked fluctuations till February.

Stomach. In the three months from July to September, the stomach catalase activity progresses at a low level. However, it increases promptly in November, showing the peak of the annual fluctuation. In February it decreases slightly.

DISCUSSION

In the previous paper,[6] the authors reported the existence of the specificity of the kidney catalase activity in the salmonid fishes, sweetfish and lamprey, and discussed a probable correlation between the high enzymatic activity of this tissue and the high potentiality of osmoregulation in these diadromous fishes. However, as the physiological significance of tissue catalase activity is not clear at present, such a correlation is only a presumption and must be substantiated by further studies. Still it is of much interest that a high catalase activity of the kidney was also reported by Fukuda and Higuchi[11] in gray-mullet which is an euryhaline fish but not diadromous.

By the present experiment, not only in the kidney but also in both the liver and blood, the differences of the catalase activity were found between the smolt and parr of *O. masou* at the time when the former form in the natural habitat migrate into the sea. Besides such differences, the progress of the seasonal changes in the catalase activity of the tissues and blood of both forms was found to be different from each other.

Except for the case of the catalase activity in the gill, the activity in the tissues and blood in the parr is depressed in the months of the maturation of the male gonad, August and September. The male gonad is not yet at all mature at the end of July. But, at the end of August it has ripened, at least in a small number of the fishes, it being possible to make the fishes emit the semen with a slight pressure on the abdomen. At the end of September the male gonads of all fishes have completely ripened. From this fact, it may be possible to presume that there is a close correlation between the catalase activity of the tissues and blood and the maturation of the male gonad in the parr. However, this presumption is contrary to the experimental results of Adams[12] in mice where it was found that the marked and rapid fall or rise in the liver catalase level follow castration or administration of testosterone. He has also reported that adrenalectomy in the mice produces a greater fall in the catalase level of the male liver than castration does. Consequently, the uniform depressions in the catalase activity of the tissues and blood in the parr might be caused either by some reciprocal interferences of the effective hormones or by some physiological changes different from those in mammals.

Further, in *O. masou*, not all the smolts are female and also not all the parrs are male, though in the case of all the fishes used throughout this experiment, except the two parrs examined in August, the smolts were female and parrs male. The exceptional two parrs were female. These fishes were probably parrs which transformed conversely from the smolt, because August is the final month in which the smolts were found in the pond. Although eighteen parrs were examined after September, they were all male. The female fishes in this pond may have been exhausted by the experiments up to this month. As the authors unfortunately could not have a chance to examine the catalase activity on many fishes of the female-parr form, it is not clear at present whether the results obtained in this experiment are based on the differences between the smolt and parr or on the sex difference. This question will be clarified by the studies of sex hormonal effects on the enzymatic activities in the tissues and blood of both forms.

Marked rise of the catalase activity was found in most of the tissues in November. It may possibly be reduced to the absorption of the male sexual materials into these tissues and also to the effect of the favourable conditions[13] in the environment of the fishes such as the moderately cold water temperature.

The parallel increase of the tissue catalase activity in both the smolt and the parr in summer may be caused by the high metabolic rate of the fishes which appears in company with the marked growth of the body in this season.

SUMMARY

To find some enzymatic differences between the smolt and the parr of *Oncorhynchus masou*, the seasonal changes in the catalase activity of the liver, kidney, gill, stomach and white skeletal muscle, and of the blood were examined on fishes reared in a freshwater pond. After more than one year from the hatching of the larvae, the smolts began to appear at the end of March and disappeared at the end of September in the pond.

1) In the catalase activity of the gill, stomach and muscle, no significant differences were found between the smolt and the parr.

2) Generally, the catalase activity of the liver, kidney and blood in the parr are nearly equal to, or rather higher than, that of the smolt in level. However, at the beginning of June which time corresponds to the active season of the seaward migration of smolt in the natural habitat, the catalase activity in both the liver and kidney of the parr becomes conversely lower than that of the smolt. A similar fall of the blood catalase activity of the parr was found to be delayed about a month. These declines in the catalase activity in the parr return to the normal level in the next month.

3) The catalase activity of the tissues and blood in the parr decreases in September, at which time the male gonad has completely ripened (except the two

female-parrs examined in August, all the parrs were male and all the smolts were female throughout the present experiment).

4) In November, the catalase activity in most of the tissues in the parr increases equally to, or rather higher than, the level in summer. Thereafter, the activity of those tissues falls off slightly, except that of the blood which showed the highest value in February.

LITERATURE CITED

1) Fontaine, M. (1948). Du rôle joué par les facteurs internes dans certaines migrations de poissons: Etude critique de diverses méthodes d'investigation. *J. Conseil* **15**, 284—294.

2) Hoar, W. S. (1951). Hormones in fish. *Univ. Toronto Stud. Biol.* **59**; *Pub. Ont. Fish. Reb. Lab.* **71**, 1—51.

3) ———— (1953). Control and timing of fish migration. *Biol. Rev.* **28**, 437—452.

4) Fontaine, M. & Callamand, O. (1949). La lipase sérique du saumon (*Salmo salar L.*) à diverses etapes de son development et de ses migrations. *Bull. Insi. Océanogr. Monaco* **944** (after *Biol. Abstr.* **26**).

5) Nishida, H. (1953). The cyto-histological observations on the gland cell of the branchial epidermis with the comparison of two types of *Oncorhynchus masou*, land-locked and sea-run form. *Sci. Repts. Hokkaido Fish Hatch.* **8**, 33—37. (in Japanese).

6) Kobayashi, S. & Yuki, R. (1954). On the specificity of kidney catalase activity in salmonid fishes. *Bull. Fac. Fish., Hokkaido Univ.* **5**, 137—148.

7) Spiegelman, S. (1950). *Modern aspects of enzymatic adaptation.* The enzymes, **1**(1), 267—306, Sumner, J. B. & Myrbäck, K., Academic Press Inc. N. Y.

8) Fishman, W. H. (1951). β-glucuronidase and the action of steroid hormones. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **54**, 548—557.

9) Kubo, T. (1953). On the blood of salmonoid fishes of Japan during migration. I. Freezing point of blood. *Bull. Fac. Fish., Hokkaido Univ.* **4**, 138-148. (in Japanese).

10) Black, V. S. (1951). Changes in body chloride, density, and water content of chum (*Oncorhynchus keta*) and coho (*O. kisutch*) salmon fry when transferred from fresh water to sea water. *J. Fish. Res. Bd. Canada* **3**, 164—177.

11) Fukuda, H. & Higuchi, T. (1954). Studies on the catalase of fishes. II. Distribution of catalase in the fish-organs. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* **20**, 232—236. (in Japanese).

12) Adams, D. H. (1952). Hormonal factors influencing liver catalase activity in mice. *Biochem. J.* **50**, 486—493.

13) Zieger, R. (1915). Zur Kenntnis der Katalase der niederen Tiere. *Biochem. Zeitschr.* **69**, 39—110.

A NEW SPECIES OF *PORPHYRA*, EPIPHYTIC ON *CHORDA FILUM* FROM HOKKAIDO

Hikoei OHMI
Faculty of Fisheries, Hokkaido University

On March 7, 1954, the writer was botanizing along the coast of Mori, Prov. Oshima, Hokkaido, when he met with fishermen who were gathering laver by means of a long pole from a small boat about 300 meters off the shore. The plant was epiphytic on *Chorda Filum* (*L.*) *LAMOUR.* in a depth of about 3 – 8 meters and was characterized by being peculiar bright red in color. According to the fishermen, the laver grows there abundantly from late winter to early spring and only a few years have passed since its discovery. The yield of the laver in 1954 has amounted as to much as about 600 *kan* in wet weight being sold raw at the price of 350 *yen* a *kan* (3.75 kg).

After careful examinations the writer has concluded that this species of *Porphyra* is new to science. Its diagnosis and anatomical descriptions are given here as follows.

Porphyra moriensis OHMI sp. nov.

Planta monoica saepe androdioica, in fronde *Chorda Filum* (*L.*) *LAMOUR.* crescens; fronde membranacea, monostromatica, flaccida, ovata vel oblongo-ovata, ad basin distincte breve stipitata, marginibus undulato plicata, apice obtusis, 2–30 cm raro usque 34 cm longa, 1–10cm raro usque 11.5 cm lata, plerumque 20–30μ raro 45μ crassa; colore roseo-purpureo vel coccineo, saepe ex parte olivaceo, quamdiu juvenilis, basi rotunda, quando vero matura cordata; cellulis vegetativis a facie visis subquadratis, 12–18μ × 6–12μ, plus minus sine ordine dispositis, in sectione thalli transversa orthogona, cellulis diametro ca. 2-plo longioribus; chromatophorum in cellulis stellare, pyrenoide centrali instructum; parte gelatinosa sub superficie frondis 1/5–1/7 totius crassitudinis; antheridiis et sporocarpis ex cellulis vegetativis dividis; antheridiis ad apicem et marginem frondis in luteolos pannos secus lineas longas extendentibus, ca. 53μ crassis; spermatiis a facie visis quaternis quadrigeminatis, in sectione transversa octonis quadriplicatis, 128 spermatiis in fasciculis singulis, formula $\frac{a}{4}\frac{b}{4}\frac{c}{8}$; sporocarpis in rubripurpureos pannos occupantibus, carposporis a facie visis binis bigeminatis, in sectione transversa binis duplicatis, 8 carposporis in fasciculis singulis, formula $\frac{a}{2}\frac{b}{2}\frac{c}{2}$.

Japanese name. *Kayabe-nori* (n. n.).

Hab. Mori, Prov. Oshima, Hokkaido.

Distribution. Endemic.

Frond ovate to oblong-ovate, round or cordate at the base, shortly stipitate, arising singly from a discoid holdfast composed of rhizoids, membranaceous, monostromatic, entire and undulate on the margin, 2-30 cm long, 1-10 cm broad, exceedingly flaccid, particularly so in the fertile portion, peculiarly deep pink or rose purple to crimson in color, partly often olivaceous, becoming dull purplish-red upon drying; membrane 20-30μ, rarely up to 45μ thick in vegetative part, up to 53μ thick in fertile part, and 57μ thick at the base; vegetative cells usually subquadrate with rounded corners, 12-18μ $\times$ 6-12μ, polygonal in a young thallus, somewhat irregularly disposed in surface view, elongated rectangular, usually about twice as long as broad, e. g., 23μ high and 10-15μ broad in cross section; chromatophore single, stellate, cerise in color, with a central pyrenoid, ca. 3μ in diam.; surface jelly very thin, less than 4 μ; lowermost cells projecting rhizoidal filaments, oblong-capitate or angular-capitate, 18-42μ long, 10-22μ broad; rhizoidal filaments long, slender, hyaline, 1.5-2μ in thickness, with no septa, sometimes ending abruptly in a somewhat swollen tip, 4μ thick; monoecious or androdioecious; antheridia polygonal in surface view, formed at first near the tip and along the peripheral region of the frond, later gradually spreading over the whole frond, unmixed with vegetative cells; antheridium containing 128 antherozoids formed according to the formula, 128 $(\frac{a}{4}\frac{b}{4}\frac{c}{8})$; sporocarp containing 8 carpospores formed according to the formula, 8 $(\frac{a}{2}\frac{b}{2}\frac{c}{2})$, brownish red in color.

The present species has been found growing gregariously on the fronds of *Chorda Filum* (*L.*) *LAMOUR.* in a depth of about 3-8 meters about 300 meters off the shore of Mori, Prov. Oshima, Hokkaido.

Up to the present, so far as the writer is aware, two species have been authoritatively reported to grow in such a deep water. One is *Porphyra Nereocystis ANDERSON* and the other is *P. yezoensis UEDA f. Kinositai YAMADA et TANAKA*, growing respectively on stipes of *Nereocystis Luetkeana* and on the rocky bottom. The present species is closely related with the latter, but differs in several respects as mentioned below.

The shape of the frond is fairly constant in this new species, irrespective of its size, being oval when young and oblong when old. The frond margin is undulate in older fronds, but not laciniate. It shows the tendency to be much more undulate in older fronds. The frond base is decidedly stipitate. The largest specimen in the writer's hand attains 34 cm in length and 11.5 cm in breadth at its broadest portion. The following table shows the result of the measurement of 33 fronds growing on one and the same thallus of *Chorda Filum.*

Judging from the data listed in the table 1 as well as from those obtained in other observations, the ratio of breadth to length in this species is commonly from 1/2 to 1/3. Adult thalli measure on an average 18-30 cm in length and 5-10

Table 1. The dimensions of the fronds

No. of specimen	length	breadth
1	3 mm	1.5 mm
2	5	1.7
3	7	2
4	7	3
5	9	3
6	10	4
7	10	5
8	12	3
9	14.5	4.5
10	15	4
11	16	8
12	17	10
13	18	8
14	55	17
15	56	16
16	56	21
17	63	18
18	64	18
19	70	20
20	75	24
21	78	34
22	96	30
23	105	37
24	111	45
25	115	45
26	116	45
27	116	47
28	118	48
29	119	48
30	122	48
31	127	49
32	147	58
33	152	51

cm in breadth.

The plant is as a rule monoecious, but occasionally androdioecious. In the latter case antheridia are borne exclusively. Antheridia are formed in elongated patches or streaks. These streaks are usually sharply outlined, especially at the margins of the fronds, owing to the distinct discoloration of the ripened antheridia against slightly brownish red sporocarps formed between them. Antheridia appear to ripen earlier than sporocarps do.

The antheridium mother cell divides at first by two cruciately crossing walls perpendicular to the surface of the frond. Subsequent divisions, parallel to the surface, take place three times and then two perpendicular divisions follow. The antherozoids thus formed are 128 in number, being arranged in cross section of the frond in four tiers of eight each, and in surface view, in four tiers of four each.

Each sporocarp is divided into eight carpospores by two cruciately or rarely more or less obliquely crossing walls perpendicular to the surface of the frond and next by one wall parallel to the surface of the frond. Thus produced eight carpospores are arranged in two tiers of two each in both cross section and surface view.

At first sight this species of *Porphyra* appears to be closely allied to *Porphyra yezoensis UEDA f. Kinositai YAMADA et TANAKA*, particularly in being peculiarly bright purplish in color and in having irregular streak-shaped antheridial patches. But it is not identifiable with the latter in being epiphytic instead of saxicolous, in being frequently androdioecious and in having a different dividing mode of antheridia and sporocarps. According to Tanaka, the sporocarps of *Porphyra yezoensis UEDA f. Kinositai* contain usually eight, or rarely sixteen, carpospores, and the formula of antheridial division is similar to that of *P. yezoensis UEDA* which accords to $64\ (\frac{a}{2}\frac{b}{4}\frac{c}{8})$. On the other hand, the sporocarps and antheridia of the writer's plant are divided according respectively to the formulae $8\ (\frac{a}{2}\frac{b}{2}\frac{c}{2})$ and $128\ (\frac{a}{4}\frac{b}{4}\frac{c}{8})$, as already mentioned above.

In conclusion, the writer wishes to express his hearty thanks to Prof. Y. Yamada, Prof. J. Tokida, and Prof. T. Tanaka, for their kindness in helping him in various

ways. He is also much obliged to Mr. Y. Ogawa of Mori Town Office, who gave him assistance in collecting the materials of the present study.

Summary

1. In this paper is reported the discovery of a new species of *Porphyra*, *Porphyra moriensis*.

2. The new species appears to be closely related to *Porphyra yezoensis UEDA f. Kinositai YAMADA et TANAKA*, but it differs from the latter in the dividing mode of antheridia and sporocarps, in being androdioecious instead of monoecious, in the habitat, and in the thickness of frond.

Literature cited

Dawson, E. Y. (1952). Marine red algae of Pacific Mexico. 1. *Allan Hanc. Pac. Exp.* **17** (1), 1—171.

Hus, H. T. A. (1902). An account of the species of *Porphyra* found on the Pacific coast of North America. *Proc. Calif. Acad. Sci.* ser. 3, Bot., **2** (6), 173—240.

Nagai, M. (1941). Marine algae of the Kurile Islands. 2. *Jour. Fac. Agr., Hokkaido Imp. Univ.* **46** (2), 139—310.

Smith, G. M, (1943). *Marine algae of the Monterey Peninsula.* 622 p. Stanford Univ. Press.

Tanaka, T. (1952). The systematic study of the Japanese Protoflorideae. *Mem. Fac. Fish., Kagoshima Univ.* **2** (2), 1—92.

Taylor, W. R. (1937). *Marine algae of the northeastern coast of North America.* 427 p. Ann Arbor.

Tokida, J. (1932). The Marine algae from Robben Island, Saghalien. (1932), *Bull. School of Fish., Hokkaido Imp. Univ.* **2**, 1—34.

——— (1934). Ditto. *Ibid.* **4**, 16—26.

Ueda, S. (1932). A systematic study of genus *Porphyra* found on the Japanese coasts. (in Japanese). *Jour. Imp. Fish. Inst.* **28** (1), 1—45.

Explanation of plates

Porphyra moriensis OHMI

plate I

1. Surface view of vegetative frond
2. Surface view of young vegetative frond
3. Cross section of vegetative portion of a frond
4. Lowermost cells with rhizoidal filaments seen from the surface
5. Rhizoid cells mostly with the initial of the rhizoidal filaments, showing hyaline filaments and colored content
6. Longitudinal section of the lowermost portion of a frond
7. Surface view of antheridial portion
8. Cross section of antheridial portion
9. Cross section of sporocarpic portion
10. Surface view of sporocarpic portion

1-6: ×210, 7 & 8: ×380, 9 & 10: ×210

Plate II

The type specimen of monoecious frond taken off the host-plant × 2/3

Plate III

1. Habit of juvinile specimens attaching to a frond of *Chorda Filum* (*L.*) *LAMOUR.* × 3/7
2. Habit of specimens arising from a frond of *Chorda Filum* (*L.*) *LAMOUR.* × 2/3

Plate IV

Various specimens, young or adult, arising from the host-plant × 2/3

Plate I

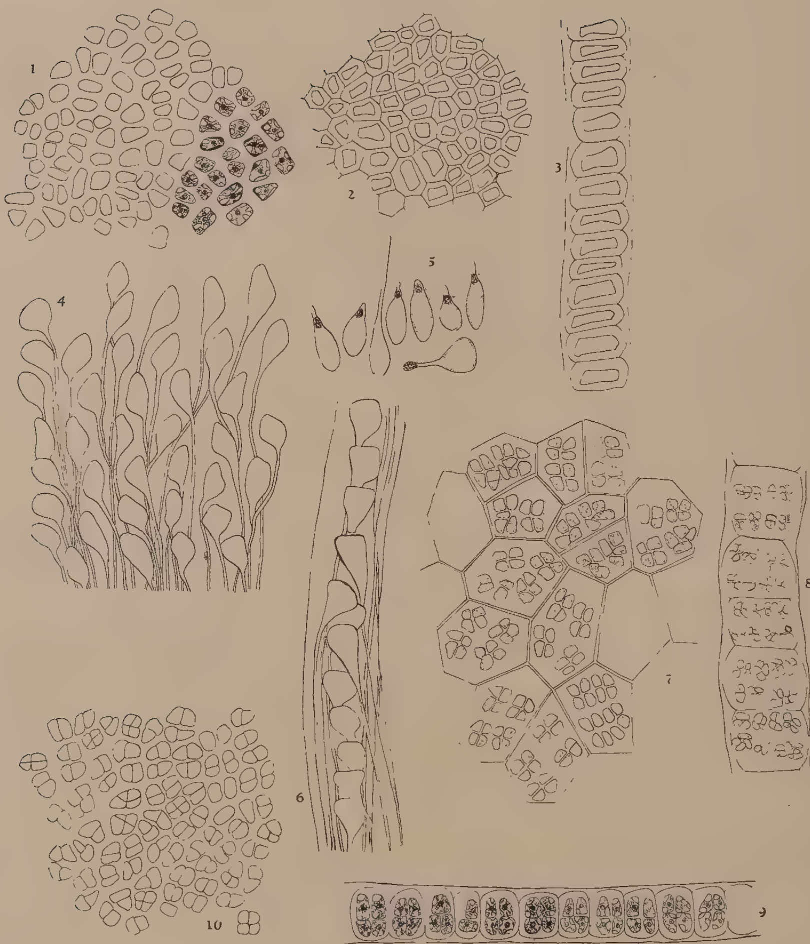
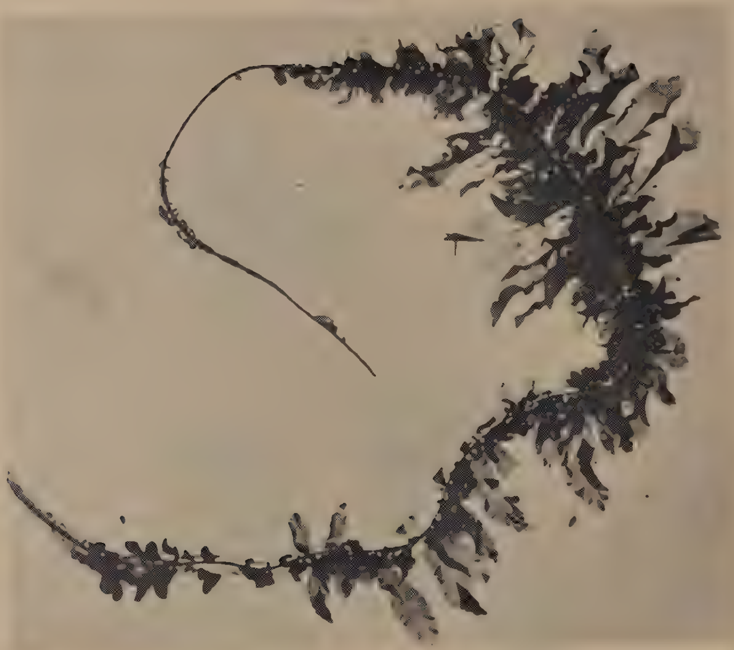


Plate II



Plate III



1



2

Plate IV



FIRST RECORD OF A STRANGE BATHYPELAGIC SPECIES, REFERABLE TO THE GENUS *CENTROLOPHUS* (CENTROLOPHIDAE, STROMATEIFORMES) FROM JAPANESE WATER, WITH REMARKS ON THE SPECIFIC DIFFERENTIATION

Tatsuji UENO
Faculty of Fisheries, Hokkaido University

The fishes referred to the genus *Centrolophus*, so far as the author is aware, have until now been recognized from only the northern Atlantic, Mediterranean and Antarctic Ocean, and have yet never been recorded from the Pacific Ocean.

In the following article, the present author wishes to report for the first time a single specimen, measuring 416 mm in total length, from the Pacific coast of Hokkaido, Japan.

Procuring of the present specimen

When the present author visited the Muroran Branch Station of the Hokkaido Fisheries Experimental Station during a short collecting trip for bottom-fishes to the port of Muroran in September 1951, he received for study a strange, obviously bathypelagic fish along with a large specimen of *Neoscopelus macrolepidotus JOHNSON* by courtesy of Mr. Keiji Kudo, a staff member of this station and also the collector of those fishes.

Both of them had been preserved in the above mentioned station until that time. According to a statement by the collector, the former had been accidentally secured from the Muroran Fish-Market on the morning of May 25, 1951.

Though the exact date and station of capture are yet unknown, it was probably taken off Cape Erimo, Hokkaido to the southeast, by the aid of trawl-net of a fishing boat, at a considerably deeper depth than 200 m, a few days before the fish had been landed in Muroran.

Identifying the present specimen with *Centrolophus niger* (*GMELIN*)

In consequence of careful examination of this specimen, the present author is certainly of opinion that the fish belongs to so-called Stromateiformes characterized by having of a distinct fore-stomach behind the pharyngeal, and that it is referable to the genus *Centrolophus* from elongated body, continuous dorsal fin, gently curved lateral line at the anterior part of body, and occurrence of the prominent dermal canal system on the body and head.

In the descriptions of stromateid fish given by older European ichthyologists,

several species* of this genus had been recognized from the northern Atlantic and Mediterranean chiefly based upon their external features, of which general form, number of fin-rays, proportion, colouration etc., are most important. However, there is presented no sufficient evident differences as to enable their distinguishment from each other.

With regard to the specific differentiation and synonymization of *Centrolophus*, some remarks have occasionally been made by many subsequent ichthyologists.**

In consequence, it seems to be accepted that all species known from the northern Atlantic and Mediterranean are referred to as a monospecific, and they have generally been considered as the synonyms of a generic type such as *Centrolophus niger*.

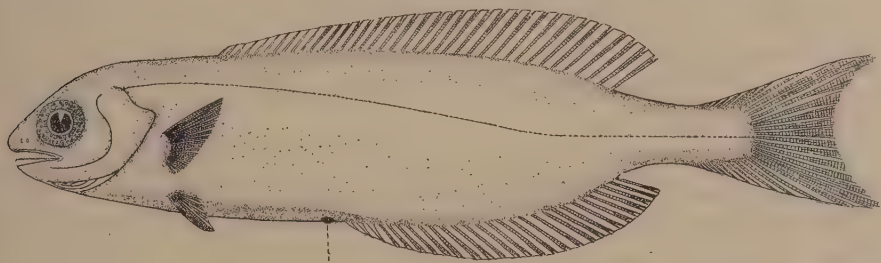


Fig. 1. Lateral view of *Centrolophus niger* (GMELIN)

In 1893, Ogilby described a new pelagic species under the name of *Centrolopus maoricus*, taken from off New Zealand, but the original paper by Ogilby has not been seen by the present author. However, judging from diagnosis of another specimen recorded from the coast of New South Wales, Australia, by McCulloch (1919), it seems to the author that this species is very closely like to the Atlantic species, and it may probably be considered identical in species with the Atlantic.

Gilchrist and von Bonde(1924), distinguished *Centrolophodes irvini* as a new genus and a new species based upon a single specimen taken from the north of Paternoster, west coast of South Africa, but, as pointed out by Barnard (1927), after re-examination of the type specimen, it is nothing but a synonym of *Centrolophus niger* from the Atlantic Ocean.

* *Centrolophus niger*.-Lacépède, 1803, Hist. Nat. Poiss., 4, p. 411. -Collet, 1896, Res. Sci. Monaco 10, p. 26.
Centrolophus liparis.-Risso, 1826, Eur. Merid. 3, p. 337.
Centrolophus pompilus.-Cuvier & Valenciennes, 1833, Hist. Nat. Poiss. 9, p. 334. -Günther, 1860, Cat. Fish. Brit. Mus. 2, p. 403.
Centrolophus morio.-Cuvier & Valenciennes, 1833, Hist. Nat. Poiss. 9, p. 342.
Centrolophus ovalis.-Cuvier & Valenciennes, 1833, Hist. Nat. Poiss. 9, p. 346.-Günther, 1860, Cat. Fish. Brit. Mus. 2, P. 404.
Centrolophus crassus.-Cuvier & Valenciennes, 1833, Hist. Nat. Poiss. 9, p. 348.
Centrolophus britannicus.-Günther, 1860, Cat. Fish. Brit. Mus. 2, p. 403.

**Günther (1860), Goode & Bean (1895), Jordan & Evermann (1896), Regan (1902; 1914), Barnard (1927; 1948), Fowler (1936), Smith (1949)

But, the present specimen does not perfectly coincide with any descriptions of *Centrolophus niger* and its synonyms. The present author, therefore, here provisionally identifies the specimen as *Centrolophus niger* (*GMELIN*), and also wishes to propose newly a new Japanese name for this species, "Kuro-abura-ibodai."

Futhermore, judging from records of capture of this specis, it is suggested that the fish may be a variable, widespread cosmopolitan having antitropical distribution extending throughout the warm and colder regions of both oceans. The term "*antitropical*" was proposed by Hubbs (1950, 1952 and 1953) as more inclusive and more definitive in sense than "*bipolar*".

Diagnosis of the present species

Examined specimen is female, measuring 362 mm in body length except the caudal fin, and is preserved to-day in the Ichthyological Laboratory, Hokkaido University (Sp. No. 12000).

The body is elongated and wholly compressd, its upper profile is slightly arched, but the lower is nearly straight, and highest at the vertical portion of anal origin.

Head is rather small, the upper profile of it moderately curved; posterior part of head and dorsal fin have regrettably been somewhat damaged.

Snout is obtusely convex. Nostrils are two on each side, rather large, close together, and situated nearer to tip of snout than to front of eye.

The eye is moderate, elliptical, surrounded by a prominent rim. Interorbital space is slightly convex, its least width being equal to the diameter of orbit.

Mouth is rather small, slightly oblique. End of maxillary reaches to below the middle of pupil. Teeth are all minute, conical and arranged in an irregular row on each jaw, except in biserial on the anterior part of premaxillary, which is protractile. Vomer and palatine are entirely toothless. Tongue is large, smooth, its tip obtuse.

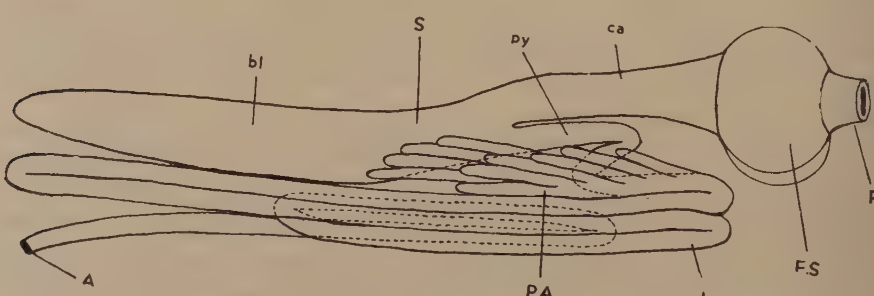


Fig. 2. Alimentary canal of *Centrolophus niger*: P- pharyngeal tube, F. S- fore-stomach or lateral sac, S- stomach; ca- cardiac part of stomach; bl- blind sac of stomach; py- pyloric part of stomach, P. A- pyloric appendages, I- intestine, A- anus

Table 1. Proportional measurements of *Centrotophus niger* and relative ratios of bodily parts to body length (B. L.) or head length (H. L.)

Items	Measurements (mm)	Ratio to B.L.
Length of body (from tip of snout to the middle of caudal fin base)	362	
Length of head (from tip of snout to posterior end of opercular flap)	69	5.24
Depth of body (at vertical through the dorsal fin origin)	71	5.10
Distance between tip of snout and origin of dorsal fin	124	2.92
Distance between tip of snout and origin of anal fin	179	2.02
Distance between tip of snout and outer base of left ventral fin	69	5.25
Distance between outer base of left ventral fin and origin of anal fin	108	3.35
Length of base of dorsal fin	179	2.02
Length of base of anal fin	112	3.23
Length of caudal fin (from upper end of caudal fin base to tip of upper lobe of caudal fin)	72	5.02
		Ratio to H.L.
Length of snout (from tip of snout to anterior margin of orbit)	20	3.45
Greatest width of head (at posterior end of interopercular flap)	32	2.16
Length of upper jaw (from tip of premaxillary to posterior end of maxillary)	21	3.28
Width of mouth (distance between both posterior angles of mouth-cleft)	23	3.00
Length of postorbital part of head (from posterior margin of orbit to the end of opercular flap)	40	1.72
Diameter of orbit (horizontal distance between opposite margins of orbit)	18	3.83
Diameter of eye-ball (horizontal diameter of eye-ball)	12.5	5.52
Length of caudal peduncle (from the last ray of caudal fin to upper foremost rudimentary ray of caudal fin)	33	2.09
Least depth of caudal peduncle (at the front of each foremost rudimentary ray of caudal fin)	26	2.65
Least width of interorbital space (distance between the middles of upper rim of both orbits)	18	3.83
Length of the longest spine of dorsal fin	13	5.30
Length of the longest ray of dorsal fin	26	2.65
Length of the longest ray of anal fin	22	3.14
Length of the longest ray of pectoral fin	31	2.23
Length of the longest ray of ventral fin	14.5	4.76
Length of the spine of ventral fin	7.0	9.85
Length of the longest ray of caudal fin	54	1.28

Oesophagus with a well developed fore-stomach or lateral sac, which is spherical, located just before the stomach, and its wall is very thick. The longitudinal plications of mucous membrane of lateral sac are thick, and bear many small hooked teeth on their surface. Stomach is long, Y-shape, of which blind sac measures about 86 mm, while cardiac part of it is about 41 mm in length, with a thick wall; there are 10 longitudinal folds of mucous membrane in its inner surface, on the other hand, the pyloric part is longer than that of cardiac, its length being about 45 mm. The stomach is entirely emptied.

Pyloric appendages are slender, rather long, and 10 in number. The length of the longest one of it is about 36 mm, and 1.92 in head length. Intestine is very long, total length is about 341 mm, equal to the body length except the snout. There are 5 distinct windings.

Gill opening continues forward to a vertical through the posterior margin of orbit. Gill membranes are entirely free from the isthmus. Gill arches are 4 in number, and with a narrow slit behind the last one. Gill rakers are rather slender, lanceolate, and 3 on upper, 8 on lower lobe of the first gill arch of left side, while 4 in number on upper, 10 on lower on the right side. Each gill raker bears several minute prickles on their top. Branchiostegal rays are 7 on each side. Pseudobranchiae are small, degenerative. Posterior margins of preoperculum, suboperculum and interoperculum are membraneous, finely lobulate, and each one with many minute and weak serrations on the posterior margins.

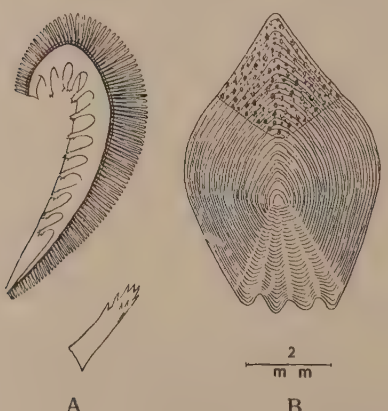


Fig. 3. Gill rakers on the first arch (A), and scales (B) on the posterior part of dorsal fin base

Scales on body have almost been lost except a few on upper part of body, which are rather small, blade-like, and concentrically striated. Greater part of opercular bones are covered with larger scales, but snout, interorbital space, orbital rims, suborbital regions, and mandibles are naked, scaleless.

Basal half of vertical fins is covered with smaller scales, while paired fins are covered with similar scales only at their bases. Top of head and orbital rims are closely pitted by many mucous pores. The scale-pockets after the scales have fallen are perforated by a median mucous pore; those pores are prominent especially on anterior part of body, opening parallel on the surface of skin on upper part of lateral line. The pores appear to be decreased in number toward caudal fin as indicated on *Centrolophodes irvini* by Gilchrist and von Bonde.



Fig. 4. Upper view of surface of body skin on the side of body, showing general arrangement of median mucous pore on scale-pockets after the scales have fallen

Lateral line is developed. There is a gentle curve on the anterior part of body, becoming a straight line in posterior part, about the middle of body to backward.

Dorsal fin originating nearly above the tip of pectoral fin, and consists of X. 28, in number. The anterior spines are slender, flexible, ray-like, and hidden by the skin, and so, those spines are difficult to distinguish without the cutting of skin. The fin increases gradually in height to backward. The rays are all branched and articulated.

Anal fin is similar to the dorsal fin in general form, consisting of III. 25, in number. The fin inserted at below the first 4th ray of dorsal fin. The last ray is opposite to that of dorsal fin, and anterior spines are very short, feeble.

Pectoral fin is rather small, triangular in shape, consisting of 20 rays. Ventral fin is situated at a point a little behind the pectoral fin base. The fin is short, a half length of pectoral fin, and its tip does not reach to that of pectoral fin. Both ventral fins are placed closely together, and consist of I. 5, in number. The spine is very short and weak.

Caudal fin is deeply forked; both lobes are pointed. The total number of rays determined by X-ray is 35, of which the central 15 rays are developed and branched.

The color in formalin solution is uniformly grayish brown without distinct blotchs on back and side of body, becoming gradually to leaden gray on the lower. Orbital rims are dark-brown. The vertical fins are darker than the color of body, but paird fins are lighter. Peritoneum and mouth cavity are dark brown.

Discrepancies from other descriptions

As has been previously mentioned, the present specimen is somewhat different from each previous descriptions of *Centrolophus niger* * and its synonymized species ** by various ichtyologists, principally in number of fin-rays and gill rakers (especially, in dorsal and anal fin, both fins with a few spines on their anterior-most part, but they have often been mis-named as soft-rays because of being very faint and flexible, and so, those spines were counted as soft rays by some authors, accordingly, such number of dorsal and anal fin-rays approximately coincides with

* Jordan & Evermann, 1896, p. 936, pl. 149, fig. 403: Collet, 1896, p. 26: Regan, 1902, p. 195: Barnard, 1927, p. 895, pl. 22, fig. 1: Fowler, 1936, p. 665, fig. 299; Barnard, 1948, p. 388, figs. 10-11: Smith, 1949a, p. 845; Smith, 1949b, p. 305, fig. 850.

** *vid.*, previous pages

those of the present specimen in total number), in relative ratio of proportional measurements of bodily parts (of which the principal are head length, depth of body, length of pectoral fin, diameter of eye, interorbital space, base length of dorsal and anal fin, and length of upper jaw, etc., it is possible that those differences in relative ratio are frequently due to variation by individual sizes within one species), in situation of dorsal and anal origin and coloration (those characters are also widely variable with growth or condition of life in the same species as indicated by many other fishes).

Moreover, each of the descriptions given by previous ichthyologists as above mentioned was different from each other to more or less extent, therefore, the discrepancies as above indicated seem to the present author not so striking and conclusive as to justify the distinguishing of separate species. However, even if specimens have essentially been included under one original species, they may be divisible into some subspecies or varieties from their external features.

For the purpose of making certain their specific differentiation, an actual comparison between specimens from various seas in the world is indubitably desirable.

Acknowledgments

The author expresses primarily his thanks to Mr. Keiji Kudo above-mentioned for his kindness in presentation of valuable specimens for the author's studies, and also, his sincere acknowledgments are due to Prof. Dr. Kiyomatsu Matsubara and Mr. Tamotsu Iwai of Kyoto University, who have given him much kind instruction and facilities for copying of valuable literature.

Further, the author wishes cordially to thank to Prof. Shin-ichi Sato of this University and Dr. Tokiharu Abe of the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory, for their encouragement to this work.

Literature citcd

Barnard, V. H. (1927). A monograph of the marine fishes of South Africa, Part II. *Ann. South African Mus.* **21** (2), 419-1065.

———— (1948). Further notes on South African marine fishes. *Ibid.* **36** (5), 341-406.

Collett, R. (1896). Poisson provenant des campagnes du yacht "L'Hirondelle" (1885-1888). *Result des campagnes scientifique accomplies sur son yacht par Albert premier, Prince Souverain de Monaco* **10**, VIII-198.

Cuvier, C. & Valenciennes, A. (1833). *Histoire naturelle des poissons* **9**, 1-579.

Fowler, H. W. (1936). The marine fishes of West Africa, Part II. *Bull. Amer. Mus. Nat. Hist.* **70** (2), 609-1493.

Gilchrist, J. D. F. & von Bonde, C. (1924). The stromateidae (butter fishes) collected by the S. S. "Pickle". *Fisheries and Marine Biological Survey Report* (3) *Special Rept.* (4), 1-12.

Goode, G. B. & Bean, T.H. (1895). Oceanic ichthyology. *U. S. Nat. Mus. Special Bull.* 1895,

1-553, pl. 1-123.

Günther, A. (1860). *Catalogue of fishes in the British Museum* **3**. 1-548.

Jordan, D. S. & Evermann, B. W. (1896). Fishes of North and Middle America, Part I. *Bull. U. S. Nat.Mus.* (47), i-ix. 1-1240.

McCulloch, A. R. (1919). Studies in Australian fishes, No.5. *Rec. Austr. Mus.* **12** (8), 171-177.

Regan, C. T. (1902). A review of fishes of the family Stromateidae. *Ann. Mag. Nat. Hist. Ser.* 7, **10**, 115-131; 194-207.

——— (1914). Fishes. *British Antarctic "Terra Nova" Expedition* 1910. *Rept. Hist. Zool.* **1** (1), 1-54.

Smith, J. L. B. (1949a). The Stromateid fishes of South Africa. *Ann. Mag. Nat. Hist. Ser.* 12, **2**, 839-851.

——— (1949b). *The sea fishes of South Africa.* i-xvi, 1-550. Cape Town; Central News Agency.

Suehiro, Y. (1942). A study on the digestive system and feeding habits of fishes. *Jap. Jour. Zool.* **10** (1), 1-303.

サクラマス (*ONCORHYNCHUS MASOU*) の変態と血液中の二三の窒素化合物

久　保　達　郎
（北海道大学水産学部淡水増殖学教室）

Some Nitrogen Compounds of Blood and Metamorphosis of *Oncorhynchus masou*

Tatsuro KUBO

Abstract

Usually the salmonoid fish show a metamorphosis, so-called smoltification or parr-smolt transformation before migrating to the ocean. Sakuramasu (*Oncorhynchus masou*) descend the rivers towards the sea in the spring of the 2nd year of their life history.

The smolt (sea-run group or fish of silver phase) and the dark parr (non-sea-run group or fish of dark phase) clearly differ in the freezing point of blood.

In connection with the previous work, observations on some nitrogen compounds of blood of young salmon have been made.

Urea-N, amino-acid-N and rest-N content of blood is more, respectively in silver phase than in dark phase, particularly the differences in the urea-N content between smolt and dark parr are clear.

It seems that the changes of urea-N content of blood of young salmon may be correlated with those of freezing point of blood.

Inversely, total protein-N content of blood is less, comparatively in silver phase than in dark phase, though it is difficult as yet statistically, to decide the significant differences in that respect between the two phases.

Those characters of blood of smolt and those of young salmon caught in the sea do not differ.

Data from fish reared in pond indicate that there are great fluctuations in total protein-N content of blood of young salmon, according to season, but in peak of the seaward migration of them, the total protein-N content of blood tends to decrease somewhat.

I　緒　　　言

さけます類 (Salmonidae) は二三の例外を除き，一定の期間淡水中で parr として成長し，一種の変態いわゆる parr-smolt transformation の後 smolt になつて海に降る習性を有する。

サクラマスの幼魚の河川生活の期間は約1年半であり，海に降る smolt (silver phase) と海に降らない dark parr (dark phase) との外見上の差異は著しく，且血液の氷点降下度の差異は明である (久保,1953)。

通常血液の氷点降下度の高低を左右する要素の主なものは無機塩特に塩化物であると考えられるが，筆者（未発表）の二三の観察によれば，少くとも smolt と dark parr の間に於ける血液の氷点降下度の差異は塩分濃度と関係が深いとは見なし難い。無機塩以外に血液の氷点降下度と関係があると考えられるものには尿素，アミノ酸等の非蛋白性窒素化合物がある。従つて血液の氷点降下度の高低を論ずる場合には塩分の濃

度と共に尿素その他の非蛋白性窒素化合物の濃度を知る必要がある。

又外観上，smolt の皮膚に guanine 即ち purine base の沈着の著しい事は smolt の体内に於て窒素の新陳代謝の増大もしくは異状が起つている事を示すものと考えられる。筆者はこれ等の問題を論議する手始めとして，二つの相の血液中の窒素化合物の含量を比較観察した。

本文に入るに先立ち，七飯養魚実習場に於て直接実験材料の飼育管理に力を尽された山本晋太郎，吉田弘の両氏に深く謝意を表する。尚研究上種々御教示を賜つた本学部小林新二郎教授に厚く感謝する次第である。

II 材料及び方法

材料の大部分は筆者が血液の氷点降下度の研究に用いたものより同時に採取したものである。従つて河川に於て自然の状態に生活していたものを釣又は網を以て捕獲し，直ちに採血したものが多く，これらは1951年春より1954年春に至る間の材料である。又総蛋白質の季節的変化の観察のためには七飯養魚実習場の養魚池に於て飼育した材料を用いた。これは1952年，1953年のものである。

採血に方つてはすべて魚の尾柄部を切断し，滴下する血液を目盛ある試験管* にうけ，直ちに魔法ビンの中に氷蔵し，少くも一昼夜以内に処理した。血液の凝固防止のため弗化ソーダ溶液（非蛋白性窒素定量のためには 5‰，総窒素定量のためには 5%）にチモールを混合したものを血液と略々等量に混合するように用いた。非蛋白性窒素定量のためには30倍にうすめて除蛋白し（タングステン酸ソーダ及び硫酸），総窒素定量のためには全血液を60倍にうすめる事を原則とした。

尿素及びアンモニア態窒素の定量には通常の通気法及びネスラー化比色法を用い，アミノ酸態窒素の定量にはフオリンの比色法を用い，残余窒素及び総窒素の定量にはミクロキールダール法及びネスラー化比色法を用いた。

III 観察の結果及び考察

主として自然生活にある魚の血液について観察した結果は第1表及び第2表に示した。海に降つた直後の smolt の血液については1例であるが第3表に示した。又池中に於て飼育された魚の血液の総窒素の含量について parr-smolt transformation を中心として季節を追つて観察した結果は第1図に示した。

第1表及び第2表によつて smolt と dark parr の間に於ける血液中の各種窒素化合物の量の差異を比較すれば下に示す通りであり，それぞれの平均値の間の差異の有無を t- 検定によつて吟味した結果である。

Urea＋NH_3-N ························· $t = 3.57 > t_{0.01}$ （差は大きい）
Amino acid＋NH_3-N ········· $t_{0.01} > t = 2.19 > t_{0.05}$ （差がある）
Rest-N ························· $t_{0.01} > t = 2.34 > t_{0.05}$ （差がある）
Total-N ························· $t_{0.1} > t = 1.62 > t_{0.2}$ （差は明でない）

即ち二つの相の間には尿素，アミノ酸及び残余窒素の含量に於てそれぞれ有意差が存在する。特に尿素の場合は明かである。個々の測定値に期日による実験誤差が存在するものと仮定して両表より同時に同条件に於て処理定量した値をとり出して比較すれば又明瞭な差異が認められる。

しかし上記のように平均値を比較した場合，総窒素の含量に於ては両相の間に差があると見なすにはやや信頼性がうすい。

尿素，アミノ酸共に smolt の血液の方により多い事から，変態に際して早くより窒素の新陳代謝に変動の生じている事が推測出来る。又尿素の含量が血液の氷点降下度と相関である事より判断すれば，実際に尿素

*直径12mm，0.1cc 毎に目盛したもので，氷点降下度の測定に用いた試験管B（久保，1953）と同形

Table 1. Blood of smolt

Date and locality	Freezing point Δ—°C	Rest-N mg/DL	Amino acid +NH3-N mg/DL	Urea +NH3-N mg/DL	NH3 -N mg/DL	Total -N mg/DL	Total length cm	No. of fish
18/IV, '53. Kame R. Izumisawa	0.72	……	34.1	20.8	……	1630	14.6 -16.3	5
25/IV, '53. Koronai R. Shiriuchi	0.72	……	37.8	21.3	……	1230	12.8 -16.3	4
26/IV, '52. Kame R.	0.74	82.0	36.5	22.5	11.3	1410	13.5 -15.5	10
3/V, '51. Do.	……	83.0	……	……	……	……	13.9 -15.0	10
4/V, '52. Koronai R.	0.7	64.3	34.0	24.6	11.8	1560	14.5 -15.5	9
10/V, ,52. Kame R.	0.7	94.0	35.0	18.9	10.2	……	15.0 -17.6	9
16/V, '51. Chitose R. Chitose	0.72	95.0	58.9	……	……	……	14.5 -18.0	30
16/V, '54. Hekirechi R. Kamiiso	0.72	……	35.2	……	……	1960	15.3 -16.1	5
17/V, '53. Do.	0.73	……	42.0	23.5	……	1670	14.5 -15.6	16
5/VI, '53. (Pond), Nanae	0.71	……	31.5	18.9	……	1650	16.7 -11.7	5
6/VI, '51. Shibetsu R. Nakashibetsu	0.73	100.0	52.0	14.9	……	1434	13.0 -17.0	20
8/VI, '52. Do.	0.75	60.0	36.0	21.0	……	……	12.5 -13.0	2
14/VI, '52. Chitose R.	0.69	67.5	32.0	11.7	8.5	1676	12.5 -17.8	12
Sample mean		80.0	38.8	19.5		1620		
Sum of squares of deviations from the mean		1630.0	732.4	154.8		344190		

Table 2. Blood of dark parr

Date and locality	Freezing point Δ—°C	Rest-N mg/DL	Amino acid +NH3-N mg/DL	Urea +NH3-N mg/DL	NH3 -N mg/DL	Total -N mg/DL	Total length cm	No. of fish
18/IV, '53. Kame R. Izumisawa	0.67	……	27.7	13.5	……	1550	13.1 -18.8	5
20/IV, '51. Do.	……	72.0	……	……	……	2032	15.0 -17.0	3
26/IV, '52. Do.	0.68	63.0	26.5	13.8	7.5	1736	15.9 -19.5	6
3/V, '51. Do.	……	60.0	36.0	……	……	1720	14.0 -27.0	10
4/V, '52. Koronai R. Shiriuchi	……	77.0	40.0	19.3	8.5	1850	14.5 -16.0	4
8/V, '51. Hekirechi R. Kamiiso	……	57.0	……	……	……	……	16.5	1
10/V, '52. Kame R.	0.67	74.0	31.8	11.3	……	……	12.0 -20.0	7
5/VI, '53. (pond), Nanae	0.64	……	27.4	13.9	……	1960	12.5 -17.1	5
8/VI, '52. Shibetsu R. Nakashibetsu	0.68	67.0	36.0	10.4	……	……	18.5 -19.0	3
14/VI, '52. (pond), Chitose Hatchery	0.67	64.5	28.0	9.3	7.9	1805	8.5 -18.0	9
Sample mean		66.9	31.8	13.1		1780		
Sum of squares of deviations from the mean		333.0	177.5	64.6		202000		

Table 3. Blood of young salmon in ocean

Date and locality	Freezing point Δ—°C	Rest-N mg/DL	Amino acid +NH3-N mg/DL	Urea +NH3-N mg/DL	NH3 -N mg/DL	Total -N mg/DL	Total length cm	No. of fish
11/VI, '52. Akkeshi Bay	0.9	67.9	35.6	17.8	12.5	1552	15.3 -16.2	8

が血液の滲透圧に関与している事も推測される。硬骨魚類の滲透圧と尿素との関係については今迄明にされていない。smoltの血液に於ける尿素の含量の増大がureotelicの動物に於けるオルニチンサイクル(Baldwin, 1949)に似た機構であるか否かは判らないが，guanine の蓄積即ち purine base の代謝と関係が深いように見える。

血液中の残余窒素の含量は見かけの上ではかなり大きい変動を示しているので，どちらの相の魚の血液中に多いか認め難いが，統計的検定の結果では smolt の血液の方に多い事は上述の通りで，恐らくその中の尿素及びアミノ酸の量に左右されるためであろう。残余窒素は尿素，アミノ酸の外に色々の構成分子を含んでいる故，残余窒素そのものを取上げて論ずる事はそれ程大きな意味はない。

以上の二三の非蛋白態窒素化合物の場合と異り，見かけの上では総窒素の含量は逆に smoltに於て少く，dark parr に於て多い。しかし有意差があると断定するためにはこれ等の資料の範囲に於ては危険率が大きすぎるが，もし両相の間に於ける有意差を仮定すれば，変態に際して血液中の総窒素即ちその大部分を占める蛋白態窒素の量に変化が起り，蛋白質による血液の緩衝作用，比重及び各種の膠質化学的性質の変化の生じている事が推測される。

Firly & Fontaine (1932) は洄游時期のウナギを淡水より海水に移した場合，血液中の蛋白質含量の減少する事を指摘している。筆者（未発表）はサクラマスの smolt を淡水より海水に移した場合，一時的に血液中の蛋白質含量が増加するが，その後減少する事を発見している。又逆に海水中に生活しているアメマス(*Salvelinus leucomaenis*) を海水より淡水に急に移した場合24時間後には血液中の蛋白質量は約20%増加する事を観察している。従て anadromous と catadromous のどちらの魚類に於ても血液中の蛋白質量と環境水の塩分濃度の間に於ける関係の大きい事が言える。

又，加藤 (1950) は血液中の蛋白質量の病的に低下する要因の一として甲状腺機能の先進を与げているが，サケマス類等の魚類に限らず脊椎動物全般の変態を支配する要素の一として甲状腺ホルモンの作用がよく知られている故，サクラマスの変態に於ても甲状腺の機能の先進は外部的なものと同時に血液の蛋白質含量にも影響を与えている事が暗示される。

このように両相の間の血液中各種窒素化合物の量的差異は海に降つた直後の smolt と dark parr との間の差異と合致するようであり，換言すれば smolt の血液中の各種窒素化合物の量は氷点降下度の場合と同じく，海に入る前に海洋生活期のそれらに近づくものと考えられる。

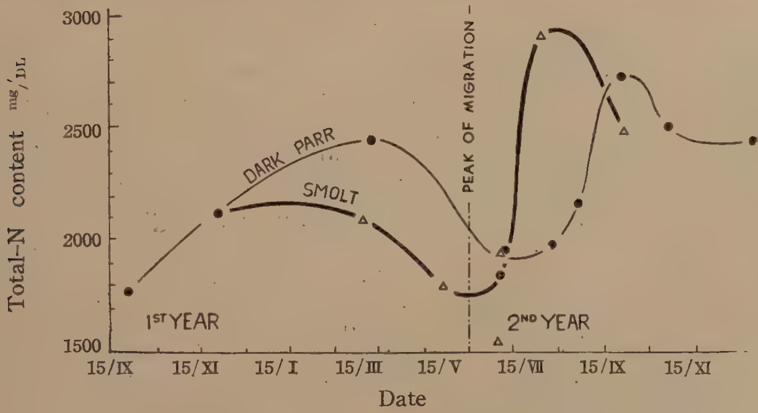


Fig. 1. Seasonal fluctuations of total-N content of blood

第1図によれば，smolt，dark parr 共に総窒素即ち蛋白質は季節的変動が大きい。特に次の点が注意さるべきである。即ち smolt の血液の蛋白質量は dark parr のそれよりも早期に減少を始め，降海行動の盛

期である5月中旬に於て著しく減少している。しかしそのまま池中に止められる場合，蛋白質量は再び増大するようである。この観察は僅か1回のもので，しかも池中飼育によるものであるから，天然に於てこのような状態であるとは言い切れないが，しかし第1表，第2表に表われた両相の間の血液蛋白質量の差異は，単に相の差による差異だけではなく更に複雑した意義を有するものであると言う事が出来る。

IV 摘　　要

1. サクラマスの幼魚はその変態に際して降海型（smolt）と淡水型（dark parr）との2相に分れるが，その時の夫々の血液中の二三の窒素化合物の含量について観察を行つた。

2. 尿素，アミノ酸及び残余窒素の含量は降海型に於て多く，淡水型に於て少ない。これは尿素態窒素に於て著しく，しかも血液の氷点降下度と相関的である。

3. 蛋白質の含量は尿素等の場合と逆に降海型に於て少い傾向にある。

4. 降海型の魚の血液中の窒素化合物の含量は，降海後海で得られた魚のそれ等と大差ない。

5. 池中で飼育された魚による観察の結果では，血液中の蛋白質含量は両相の魚共，季節による変動がかなり大きい。降海型の魚の血液中の蛋白質含量は淡水型のそれよりも早期に，しかも降海盛期に著しく少くなるようである。

引　用　文　献

Baldwin, E. (1949). *An introduction to comparative biochemistry*. 164p. Cambridge.

Firly, S. & Fontaine, M. (1932). Sur la teneur en protéines du sérum d'anguille et ses variations au cours des changements de salinité. *C. R. Acad. Sci.* **194**, 1854-1856. (Biol. Abst. による).

加藤勝治 (1950). 血液学研究法. 596p. 東京.

久保達郎 (1953). 日本産サケマス類の洄游時に於ける血液について. 第1報 血液の氷点降下度. 北大水産彙報 **4**, 138—148.

ホッケ肉の化学的研究

藤井　豊
（北海道大学水産学部水産食品製造学教室）

Chemical Studies on Atka Mackerel Meat

Yutaka FUJII

Abstract

The writer has studied the chemical properties of the meat of Atka mackerel (*Pleurogrammus azonus*) from the view points of nutrition or protein chemistry.

The results obtained were summarized as follows;

Part I. Nutritive value of Atka mackerel meat

(1) Protein, fat and ash contents in the proximate components showed the maximum in September and October just before the spawning-time and in January (Fig. 1).

(2) In the difference of the proximate components by the parts, fat contents of dark colored meat ("Chiai-meat") was far superior to that of other parts.

In the difference of the components by age, the elder Atka mackerel was superior to the younger in fat contents while the latter exceeded the former in water and protein contents (Table 2).

(3) The nutritive value of Atka mackerel meat was by no means inferior as compared with meats of other species of fish in respect to nitrogen distribution (Table 3).

(4) The digestibilities of Atka mackerel meat in raw or salted form both were compared and found almost equal to that of flat fish-meat (Table 6).

Part II. Studies on the Atka mackerel meat protein

(1) By the phenomenon of dissolution of Atka mackerel meat for water, the existence of globulin was proved in the water extracted solution of the meat (Fig. 3).

In addition, the above-mentioned globulin is thought to be globulin X, because myosin couldn't be found in its water extracted solution by the experimental results concerning stream birefringence reaction of water extracted solutions of Atka mackerel meat (Tables 7, 8).

(2) The results of tests of the solubilities of Atka mackerel meat in various salt solutions, acids and alkali were as shown in Fig. 4.

(3) The fractional preparation of Atka mackerel meat protein was carried out by the experiment using $(NH_4)_2SO_4$ as precipitant; myogen, myosin and myotelin were obtained.

(4) The nitrogen distribution in myogen, myosin and myotelin were as shown in Table 9.

(5) The isoelectric points of myogen, myosin and myotelin, which were estimated by the methods of precipitation and viscosity, were respectively about pH 5.2, 5.25 and 5.4 (Figs. 5, 6, 7).

(6) With fall in the freshness of the meat, the hydrating curve of Atka mackerel meat lost gradually the characteristic property of two steps in the curves, and then coagulation temperature of the meat went down somewhat (Fig. 8).

(7) Heat coagulation curve of the water soluble protein of Atka mackerel meat showed one step, but the same curve of NaCl soluble protein was two steps (Fig. 9).

(8) The swelling curve as effected by pH showed the minimum at its isoelectric point (Fig. 10), the swelling curve by pH in KCl solution of the same concentration showed remarkable difference as a boundary of pH at the isoelectric point of the meat (Fig. 11), and the swelling curves as caused various salt solutions were the maximum at about 0.6〜0.8 Mol concentration of the salts in case of monovalent ions and at about 0.1〜0.2 Mol concentration in the case of divalent ions (Figs. 12, 13, 14).

(9) Among the curves of the water contents-relative vapour pressure of the samples which were immersed in NaCl solution of various concentrations, the sample immersed in NaCl solution of 0.6 Mol concentration showed the highest value of $_\Delta\overline{F}$ in the field of free water (Figs. 15, 16).

ホッケ（*Pleurogrammus azonus*）は本邦冷寒帯に分布する魚類で近年迄北海道に於てはニシン繁殖上の天然の害敵とされ，且つ不味下等の魚とされていた。然しニシン漁業の不振，イワシの激減に対する対策等の面からもその経済的価値は頗る増大して，北海道に於ける重要漁業として登場し年産3000万貫をみるに至り近年漸く世人の注目を惹くに至つた。従つてこの漁業に対する研究は他の魚種に比べて歴史も浅く北水試の平野[1) 2]が生態学的考察を試みたのが最初である。又其の魚肉の化学的性質に就いての研究も未だ２，3を数えるのみで殆ど行われていないのである。

ホッケの漁獲高は終戦後急激に上昇し北海道の年産水揚約3億貫に対して１割に達しているが，その利用内容としては塩蔵ボッケ約40万貫，塩ボッケ約200万貫，ホッケ油約40万罐，ホッケ粕約100万貫[3)]であつて他の大部分は生の儘食用に供されている状態であり，その魚体化学の研究が行われゝば猶一層高度の利用が充分考えられるものと思われる。

本邦近海では千島南部，樺太，北海道，東北地方，朝鮮，沿海洲等で漁獲され，最も多いのは北海道の日本海側でオコツク海側がこれに次ぎ其の他は比較的少い。

ホッケの年令査定はまだ確立されて居らず，又産卵期についても系統的な調査はされてはいないが，一般に北方に早く南方に遅いと言われ，北海道南西岸に於ては11月上旬乃至12月上旬であるとされている[4)]。

呼称は北海道では一般にホッケと呼んでいるが，老若，大小，時期，場所等から種々の呼名が用いられている。幌泉附近で漁獲される幼魚をアオボツケ，体長20cm内外のものをローソクボツケと称し 4，6 月漕曳網で漁獲されるものをマキボツケ，ハルボツケと称している。又体長30cm以上の大型成魚をタラバボツケ，ネボツケと呼んでいる。成魚は根付魚と云われる様に大部分のものが産卵場所より余り遠くない処に周年滞游して居り同一産卵場への回帰が顕著である。

以上の様にホッケに関してはその生物学的面，漁獲面，魚体化学面，利用面等の各方面に於て其の研究結果は極めて不備な点が多く未だ充分な研究の余地と必要性とがあるものと考えられる。特に水産蛋白資源として魚類が次第に濫獲に向いつゝある今日，近年に至る迄殆ど棄てゝかえりみられなかつたホッケの魚体化学的研究を行う事は今日のホッケの漁獲量の激増と相俟つて重要なる意義を有する事と考えた次第である。ここに於て著者はホッケ肉の利用をすゝめる一助とするためホッケ肉に関し栄養化学，蛋白化学的観点から一連の考察を試みた。

第１部　ホッケ肉の栄養化学的研究

ホッケ肉の利用の途を高め，又新たに開くには実際問題として先づ問題になるのはホッケ肉が食品としてどの程度の価値を持つているかを知ることである。そこで著者はホッケ肉の食品価値を知るため先づ栄養化学的観点からホッケ肉の一般成分，窒素分布，消化率等に就いて実験を行い，ホッケ肉の栄養化学的価値を検討してみた。

1 ホツケ肉一般成分の季節的変化について

ホツケ肉の栄養化学的考察を行うに当つて先づその一般成分の季節的変化をみる為に毎月1回宛ホツケ肉の一般成分について測定を行つた。この間出来るだけ原料は新鮮なものを用い，又年令も体長（約30cm）から推定して略々3年生らしきものを撰び所謂ローソクボツケは用いなかつた。

実　験　の　部

実験方法； 市販の新鮮なホツケを原料として三枚に卸し，更に血合肉を完全に除去したものを用い Homogenizerにて5分間細砕均質化し供試料とした。測定項目は水分，蛋白，脂肪，灰分等について行い測定方法としては，水分は90°〜100°C で恒量になる迄加熱し，全窒素は硫酸分解後ミクロキールダール法で，純蛋白態窒素は Stutzer 法で，又粗脂肪はソツクスレー脂肪抽出器を用いて常法に従い行つた。

実験結果； 実験結果は第1図に示す如くであつた。

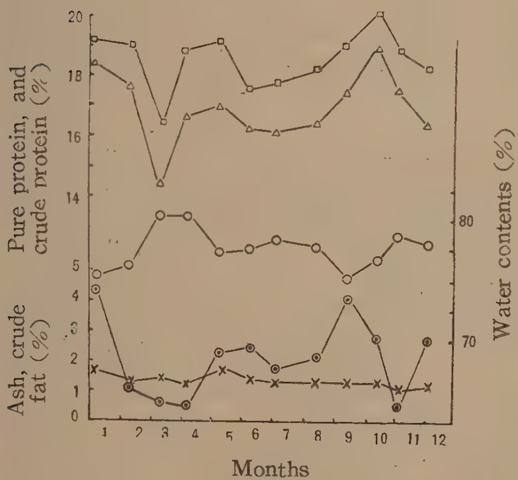


Fig. 1. Seasonal change of proximate components of Atka mackerel meat
□——□ Crude protein
△——△ Pure protein
⊙——⊙ Crude fat
×——× Ash
○——○ Water contents

以上の結果をみると水分に於ては1及び9月頃に比較的小さい値を示し，3及び11月頃大なる値を示している。蛋白質は粗蛋白，純蛋白共に略々同様の曲線を示し1及び10月頃大きな値を示し12及び3月頃小さい値を示しており丁度水分変化と逆な傾向を示す曲線となつている。脂肪曲線は蛋白質の場合と同じく1及び9月頃最大，4及び11月頃最少を示している。灰分は多少の変動はみられるが他の曲線に示される様な著しい傾向は認められなかつた。しかしその結果は大体に於て蛋白質や脂肪量の変化と略々一致した傾向を示している様である。

要約するとホツケ肉一般成分の季節的変化としては，12月頃より蛋白質，脂肪は上昇曲線を取り，1月頃最大となり，それ以後3月頃迄次第に減少を示し，4月頃から再び上昇を始め9及び10月頃再び最大値を取つて11月に至つて激減している。水分曲線はこれ等蛋白質，脂肪等の曲線と丁度反対の傾向を取つている。灰分曲線は特に著しい差異は認められないが大体蛋白質，脂肪曲線に準じている様に思われる。

なお主な数値を示すと水分の最大値は3月81.76%，最少値は1月76.05%，粗蛋白は10月21.01%，3月16.44%，純蛋白質は10月に19.01%，3月14.44%，脂肪は1月4.39%，11月0.46%，灰分は5月1.70%，11月1.03%であつた。

考　　　察

ホツケ肉の一般成分が前述の如き変化を示す原因については大体次の如き考察が出来る様に思われる。ホツケは其の産卵期が本道附近に於ては11乃至12月とされている。従つてその産卵期に於て蛋白質，脂肪は一時的に蓄積増加されるが産卵と共に激減して，産卵が終ると其の後再び回復に向うものと思われ，これで4

月より12月頃迄のその成分変化曲線の意味が説明されるものと考えられる。

更に冬期から春にかけての曲線変化の説明としては，ホッケは回游魚ではなく大体一定区域内に棲息し冬期は海中深部にひそみ，春になると索餌の為沿岸に近接し来るものと思われている。この冬期間中のホッケの食餌に関しては研究が行われていないようで明かに云えないが或はこの期間に備えて初冬にその魚体内に蛋白質，脂肪等の蓄積が行われ冬期間内にこれが消費され，4月の索餌回游が始まると共に再び産卵の為の蓄積が行われるのではなかろうかと考えることが出来る。

尚栄養化学上から見た場合には1及び9月のホッケ肉が最も栄養に富み，3及び11月のホッケ肉はその反対に最も栄養に乏しいと云う事が出来ると思われる。これは味とも関係があり巷間に伝える如くホッケの最も美味であると云われる1月，9月と一致するようである。

2 ホッケ肉一般成分の部位及び年令変化について

ホッケ肉の部位及び年令による一般成分に差異のあることは当然他の魚種の場合と同様に考えられる。特にホッケの温燻品を製造する場合その吊下燻煙中皮の剝がれ易い点等から，その皮と肉質との附着部である血合肉部に於ては其の成分の検討は特に必要であると考えられるので，ホッケ肉を脊肉部，腹肉部，血合肉部の三部（第2図）に分ち，一般にローソクボッケと称せられている若年令のホッケと普通の産卵年令に達したと思われる体長を有するホッケについてその一般成分の差異を検討してみた。

実　験　の　部

原　料； 原料としては6月頃の新鮮な市販ホッケを用い第2図の如く脊肉部，腹肉部，血合肉部に分けて供試料とした。普通ボッケは5尾で体長は夫々34，35，32，31，35cm，体重は765，867，669，545，818gのものでこれを三枚に卸しフイレー状とし上記各部位毎に集め Homogenizer にて細砕均質化した。又ローソクボッケ5尾の体長23，21，19，22，22cm，体重292，263，214，278，285gのものについても同様の操作を行つて試料を得た。各試料の採肉歩留は第1表の如くであつた。

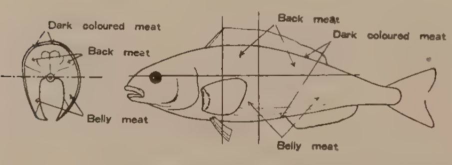


Fig. 2. The parts of Atka mackerel meat

実験方法； 各部位の試料を用い水分，全窒素，純蛋白態窒素，灰分，粗脂肪等の定量を行つた。更に各試料50g宛を蒸溜水 100cc にて1時間抽出後ガーゼにて軽く圧搾濾過し得られた各冷水抽出液について全窒素，pH，アミノ態窒素の測定を行つた。

実験結果； 実験結果は第2表に示す如くであつた。

Table 1. Weight-ratio of Atka mackerel meat

Kinds \ Fraction	Total weight	Back meat	Belly meat	Dark coloured meat	The sum of collected meat
Atka mackerel	3664 g	810 g	582 g	477 g	1869 g
	Per cent for total weight	22.11	15.88	13.02	51.01
Atka mackerel (Rosoku-Bokke)	1332 g	299 g	215 g	188 g	702 g
	Per cent for total weight	22.45	16.14	14.11	52.70

第2表からみて明かな如く脊肉と腹肉とに於ては只僅かに脂肪，非蛋白態窒素量に於て脊肉部が勝り，水分量では腹肉部の方が大きい値を示している。しかし其の差異は極めて僅少であり，その冷水抽出液に於ても窒素量に於て脊肉部が僅かに勝つているに過ぎない。即ちホッケ肉の脊肉部と腹肉部との間には殆ど著し

い差異は認められないのであつて，一般魚類では脂肪は腹肉の方に多いことが知られているが[5] ホツケ肉にあつてはこの点他の魚肉と著しく趣を異にしている。これは次に述べる血合肉と大いに関係がある。即ち血

Table 2. Difference of proximate components of Atka mackerel meat with the parts of the fish body and with the size of the fish

Fraction \ Kinds	Atka mackerel			Atka mackerel (Rosoku-Bokke)		
	Back	Belly	Dark colored	Back	Belly	Dark colored
Water contents	74.41	75.47	66.09	76.65	76.71	64.80
Total-N	2.96	2.89	2.01	3.10	3.02	2.06
Crude protein	18.50	18.06	12.56	19.38	18.87	12.88
Pure protein-N	2.42	2.53	1.61	2.79	2.73	1.80
Pure protein	15.13	15.81	10.06	17.44	17.06	11.25
Non-protein-N	0.54	0.36	0.40	0.31	0.29	0.26
Crude fat	3.81	3.02	18.84	1.95	1.93	19.83
Ash	1.27	1.27	0.82	1.17	1.06	0.78
pH in extracted soln.	6.3	6.3	6.0	6.4	6.3	6.1
Total-N in extracted soln.	0.724	0.621	0.490	0.793	0.762	0.663
Amino-N in extracted soln.	0.016	0.015	0.016	0.021	0.019	0.036

Numeral : Per cent for raw meat

合肉は水分含量及び蛋白含量，灰分量に於ては他の脊肉，腹肉の２部に比して甚だしく小さい値を示し，それに比例して冷水抽出液窒素量も小さい値を示している。その反面脂肪含有量に於ては他の２部に比し普通ホツケでは約5〜6倍，ローソクボツケでは約10倍量の大きな値を示している。尚抽出液の pH 価に於ても非常に小さい値を取つているが，これもその成分含量の差異特に脂肪量の大きい事に原因しているのではないかと推察される。又ホツケキツパード温燻製品製造に当つて屢々経験される剝皮し易い現象は，この皮と接した血合肉に脂肪が多いためこれが温燻中の温度上昇により溶解し，皮の収縮作用と相俟つて起る現象と思われる。

次に年令による一般成分の差について考察して見ると，産卵年令にあると言われるホツケと若年令と言われるローソクボツケとの間には以下の様な差異が認められた。即ち蛋白態窒素，冷水抽出液中の窒素量に於て後者が前者に比して大きい値を示しているが，それにも拘らず非蛋白態窒素に於ては前者の方が大なる値を示している。又灰分に於ても前者の方が後者に勝つている。しかし特に著しい差異としては脊肉，腹肉に於ける脂肪含量であつて，この２部では前者の方が後者より遙かに大きな値を示している。従つて水分含量はこの２者では後者の方が大きい値となつている。しかしこの脂肪含量の差異も脊肉，腹肉血合肉との間の部分差に比べると栄養化学上特に大きな意義を有するものではないと考えられる。

栄養化学上よりみる時はホツケの血合肉は量的にも全重量の約14%，採肉量の約25%を占め又質的にも其のカロリーは他の２部に比して蛋白含量に於ては約⅓少ないことが認められるものの脂肪量に於てその蛋白含量の差を補い尚それ以上約２倍もの大きなカロリーを示すに至つている。従つてホツケ肉中に於て栄養化学上最も重要な部分を占めているものと考えられる。併しホツケ血合肉の味は他の魚種と同じく不味であるため，これが調理，調味に於ては一層の工夫を要するもので，この点については更に考究する予定である。

3 ホツケ肉の窒素分布について

ホツケ肉の栄養化学的考察を行うに当つては，その窒素分布を調べホツケ肉中の各種形態の窒素の比較を行う必要がある為，ホツケ生肉及びエキス（熱水可溶性-非蛋白態物質）に就いて窒素分布を調べ夫々鮮肉[6]，鯛肉[7]，葦切鮫肉[8] 及びイカ肉[9]，ナマコ肉[10]と比較検討してみた。

〔A〕 生鮮ホッケ肉の窒素分布について

新鮮な市販ホッケを原料として三枚に卸し更に血合肉を完全に除去したものを試料として Van Slyke 法に依つて其の窒素の形態を測定した。其の結果は第3表の如くであつた。

Table 3. Nitrogen distribution in the meat of four kinds of fish

Fraction \ Species	Atka mackerel	Flat fish[6]	Sea bream[7]	Ashikiri shark[8]
Total-N	100.00	100.00	100.00	100.00
Insoluble-N for 20% HCl	1.15	0.49	0.40	0.78
Soluble-N for 20% HCl	98.85	99.51	99.60	99.22
Amide-N	5.36	6.66	7.80	8.73
Humin-N	5.14	1.08	1.88	0.65
Total-N in form of bases	26.13	27.27	31.67	29.57
Amino-N in form of bases	13.83	14.73	17.66	15.96
Arginine-N	8.65	8.81	14.29	14.50
Histidine-N	8.71	8.86	4.93	4.09
Lysine-N	7.85	9.24	11.46	10.71
Cystine-N	0.91	0.34	0.99	0.26
Total-N in form of mono amino fraction	56.56	63.73	58.14	61.04
Amino-N in form of mono amino fraction	46.22	50.98	57.59	58.42

Numeral : Per cent for total-N in fish meat

第3表の結果によるとホッケ肉蛋白の全窒素中約26%はヂアミノ酸よりなり約57%はモノアミノ酸よりなることが分る。この外に同表に比較として記した鰈肉[6]，鯛肉[7]，葦切鮫肉[8]等の場合と比較しても明かな如くホッケ肉に於ては栄養化学上優良アミノ酸と考えられているヂアミノ酸に於て多少の差は見られるが殆ど遜色がないという事を示している。尚この場合用いた原料が前項1で説明した如く6月の比較的蛋白含量の少い栄養学上好ましくない時期に当つているという事を考える時ホッケ肉の栄養学上の価値は，其の窒素分布に於ては他の優良魚種に比して何等遜色がないと言えるものと思われる。又ヒューミン態窒素に於てかなり大きい値が得られているがこの事が示す栄養化学的意味はこの実験の範囲では未だ明かではない。

〔B〕 ホッケ肉エキス（熱水可溶性—非蛋白態物質）の窒素分布について

新鮮な市販ホッケ肉を原料として其の200gを40°〜50°Cの温水500ccにて充分攪拌して1時間抽出を行い，抽出液に三塩化醋酸を加えて加熱し可溶性蛋白を除去し，1cmのパルプ層にて吸引濾過，洗滌，濃縮し更に生ずる沈澱を濾過したものについて，これを供試料として Van Slyke 法に依つて窒素形態を測定した。其の結果は第4表の如くである。

第4表の結果によるとホッケ肉の熱水可溶性—非蛋白態窒素の中約32%はヂアミノ酸態窒素であり38%はモノアミノ酸態窒素である。この事は肉蛋白の窒素分布と比較する時に魚の煮汁が栄養に富むと一般に言われている事を裏附けるものと考えられる。又ヂアミノ酸態窒素の増加とモノアミノ酸態窒素の減少の程度を比較した場合，後者の方が遙かに大きい値を示している。これはモノアミノ酸以外の形態の窒素，即ちピューリン塩基，アミン其の他有核窒素形態の窒素の比率が増加した為ではなかろうかと考えられる。尚ヒューミン態窒素の比率も相当大きな値を示しているが，これも上述の結果と関連があるのではないかと思われる。又ホッケ肉がスルメイカ肉，ナマコ肉に比してモノアミノ酸窒素中に占めるアミノ態窒素の比が大である原因はホッケ肉エキス中にはスルメイカ肉エキスに比べてベタイン等の量が非常に少い為と思われる。

Table 4. Nitrogen distribution in extracted matter of Atka mackerel meat, squid (Surume-ika) and sea cucumber (Trepang)

Fraction \ Species	Atka mackerel		Surume-ika [9]	Trepang [10]
	Per cent for total-N in muscle	Per cent for total-N in extracted matter	Per cent for total-N in extracted matter	Per cent for total-N in extracted matter
Total-N in muscle	100.00	——	——	——
Total-N in extracted matter	5.663	100.00	100.00	100.00
Insoluble-N for 20% HCl	0.045	0.79	——	5.00
Soluble-N for 20% HCl	5.618	99.21	——	95.00
Amide-N	0.007	0.13	2.85	3.68
Humin-N	1.484	26.21	15.71	13.20
Total-N in form of bases	1.840	32.49	40.04	37.53
Amino-N in form of bases	0.404	7.13	——	11.64
Arginine-N	1.395	24.63	——	16.43
Histidine-N	——	——	——	20.10
Lysine-N	——	——	——	0.53
Cystine-N	0.089	1.57	2.44	0.47
Total-N in form of mono amino fraction	2.175	38.41	41.19	39.61
Amino-N in form of mono amino fraction	1.989	35.12	9.44	15.1

Total-N in raw meat of Atka mackerel was 2.89%.

4 ホツケ肉の消化率について

ホツケ肉の栄養化学的考察に当つて其の含有成分の面からのみでなくこれを摂取した場合に於ける消化の面からも検討してみる必要がある。そこでホツケ肉についてその消化率に関する実験を行つた。

消化率測定には現在迄に種々の方法が行われているが，これを大別すると生体を用いて行う動物実験と人工的に塩酸酸性にて恒温で一定時間ペプシンを作用させる化学的方法とがあるが，魚肉に関するものとしては現在迄殆ど後者の方法が用いられている。

人工消化法についても亦多くの人によつて種々の測定法が発見されている。これには2種の方法が考えられ，その一つは試料中の全窒素量と消化残査中の窒素量とから消化率を求める方法で Wedmeyer 法[11]及びその改良法として Otto Wagner 法[12]並びに大島，板谷の方法[13]更にこれを改良した大島，板谷の改良法[14]等がある。今一つの方法は全窒素量に対する消化濾液中の窒素量を求め，これより消化率を算出する方法で富山，石川[15]及び大谷，木村の方法[19]がある。これ等は何れも一長一短の特徴があつてその優劣を決し難い。著者はペプシンを用い次記の如き方法によつてホツケ肉の消化率を検した。

実　験　の　部

試料及び実験方法； 原料として (1)市販生ホツケ (2)市販塩蔵ホツケを用い各々より肉質10g宛を採取細切細砕して供試料とした。尚対照試験として宗八ガレイを用いた。各試料の水分及び純蛋白態窒素量（特に塩蔵ホツケについてはその塩分量）は次の第5表の如くである。

次いで各試料10g宛を 200cc容三角フラスコに採り，これにメルクのペプシン 1gに蒸溜水 100ccを加え充分攪拌してペプシンを完全に溶解せしめ更に N/5 塩酸100ccを添加充分振盪した後37°～38°Cにて44時間放置した。放置後消化残査中の純蛋白態窒素の定量を行つた。

Table 5. The properties of sample used in the experiments of digestibility

Species	Raw Atka mackerel	Salted Atka mackerel	Flat fish
Water contents	78.26	57.95	79.57
Pure protein-N	2.63	5.09	2.61
Salt contents	——	8.14	——

Numeral : Per cent for raw meat

使用ペプシンの効力は Fuld-Lerison[17] の稀釈沈澱法によつて，酵素溶液 10cc が室温で30分間にて1％ Edestin 溶液幾 cc を消化し得るかを求め之をペプシンの効力として試験した。その結果 $P_{30}^{20}=64$ 単位である事が分つた。

尚消化率の計算方法としては次の式を用いた。

$$\frac{\text{供試料中の純蛋白態-N}-(\text{消化残査中の純蛋白態-N}-\text{消化後のペプシン中の純蛋白態-N})\times 100}{\text{供試料中の純蛋白態-N}}=\text{消化率}$$

〔註〕 消化後のペプシン窒素量としては肉質の消化率実験の場合と同じ条件でペプシン1gに N/5 塩酸を 100cc，蒸溜水 100cc を添加し37°～38°C にて44時間放置後其の純蛋白態窒素量を測定した値を用いた。尚ペプシン1g中の純蛋白態窒素量は22.8mg であつたがこれに対して上記操作後の消化後のペプシン中の純蛋白態窒素量は5.78mg となり非常な減少を示した。

実験結果及び考察； 実験結果は第6表の如くである。

Table 6. The comparison of digestibilities

Species	Raw Atka mackerel	Salted Atka mackerel	Flat fish
Digestibility (%)	97.26	98.14	97.89

以上の結果よりホツケ肉の消化率は決して他の魚種の肉に比して遜色の無いものである事が判つた。又ホツケを塩蔵にした場合に於ても其の水分含量が60%，塩分含量8%附近のものではその消化率は少くとも減少する事はなく却つて僅かであるが増加の傾向さえ認められている。

この消化率試験の結果並びに前項の窒素分布の実験結果よりも認められた如く窒素含量及び窒素の種類に於て他の魚種に比して何ら遜色がなかつたという事は，ホツケ肉がその栄養化学的観点からみて他の魚種と同様であると云う事が出来よう。

5 要　　約

1～4項迄の実験結果を要約すると以下の如くである。

（1）ホツケ肉一般成分の季節的変化としては，その水分，蛋白質，脂肪，灰分の定量を行つたが，蛋白質，脂肪，灰分に於ては産卵前の9月及び10月頃と，冬期海底深部に潜む前の1月頃との二つの時期に極大を示す曲線が得られ，又水分に於ては丁度その反対の傾向を示す曲線が得られた。

（2）ホツケ肉一般成分の部位変化としては脊肉部と腹肉部との間に於ては，他の魚種に認められている如く腹肉の方が脂肪含量が大であるという傾向は認められなかつた。しかし血合肉部に於ては極めて著しい差異が認められた。即ち脂肪含量に於ては他の2部に比して遙かに大きな値を示し，従つて水分含量，蛋白含量に於ては非常に低い値を示した。

尚ホツケ肉一般成分の年令変化としては産卵年令にあると言われる普通ホツケと若年魚と言われるローソクボツケとの間では，蛋白含量に於ては後者が勝り，脂肪含量に於ては血合肉部を除いて他の脊肉及び腹肉の2部に於ては前者が後者に比して遙かに大きな値を示した。

(3) ホツケ生肉及びエキス（熱水可溶性—非蛋白態物質）の窒素分布を検討した結果ホツケ肉は優良アミノ酸と言われるヂアミノ酸態窒素に於ても他の魚種に比し何等遜色がない事が認められた。

(4) ホツケ生肉及び塩蔵ボツケの消化率についての実験結果は，ホツケ生肉及び塩蔵ボツケ（水分60%，塩分8%）の消化率は対照として用いたカレイ肉に比して全く遜色のない事を示した。

以上よりホツケ肉は栄養化学的観点から見た場合他の魚種に比し何等劣るものではない事が証せられた。又栄養学的面から見た場合のホツケ肉としては9月及び10月頃のホツケ肉が最も勝れておる事が明かになつた。尚ホツケ肉の血合肉部はホツケ肉の他の各部の中で最も栄養学的に勝れていると言い得るが，その不味な為利用面に於て問題が残つていると思われる。

第2部　ホツケ肉蛋白に関する研究

第1部の結果よりホツケ肉は栄養化学上から見た場合他の魚種の魚肉に比して何等遜色のないものである事が認められたので，本研究に於てはホツケ肉を更に蛋白化学的観点からその構成蛋白，水和性等の面から検討した。即ちホツケ肉の諸性質及びホツケ肉蛋白の分別調製，蛋白の性質等について種々の実験考察を行つた。

1　ホツケ肉の溶解現象について

溶解現象は広義に解すれば膨潤，水和，凝固収縮等各現象をも含むと考えられるが，それ等については尚後述する事とし，此処ではホツケ肉の水及び塩類溶液，酸，アルカリ溶液等に対する溶解度のみについて述べる事とする。

〔A〕 水に対する溶解現象について

血合肉を除いたホツケ肉の水に対する溶解度及び水抽出液中の Globulin の証明の為に松本[18]の実験に倣い第3図に示した如く行つて見た。

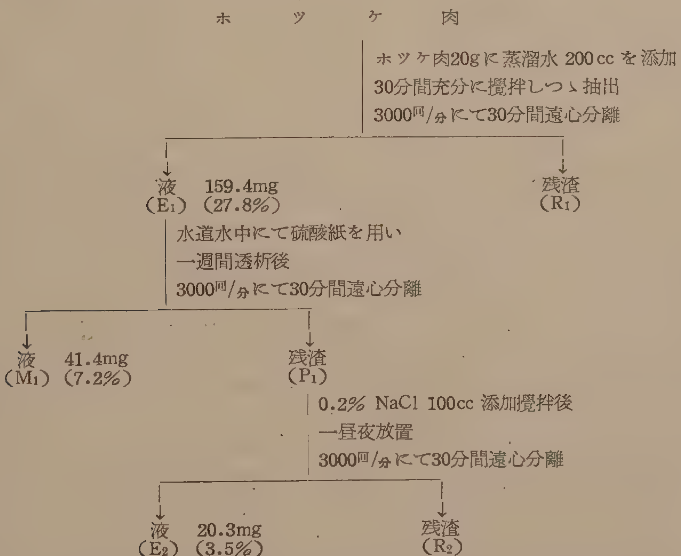


Fig. 3.　Water soluble protein of Atka mackerel meat
Numeral : mg of nitrogen in 20 g of sample
% : Per cent for total-N

この実験に於ける原料として新鮮な市販ホッケを三枚に卸し其の血合肉部を完全に除いて Homogenizer にて均質化して供試料とした。

以上の実験に於て E_1 が透析によつて析出するものを含むという事は Globulin が溶出している事を示すものと思われ，この透析中の Globulin 析出の原因としては透析時間の経過と共に Globulin が Globan に移行した為と考えられる。

〔B〕 塩類，酸及びアルカリに対する溶解度について

ホッケ肉蛋白を分別調製する為にその塩類，酸及びアルカリに対する溶解度を検討してみた。

実　験　の　部

実験方法； 新鮮な市販ホッケを原料とし三枚に卸しその血合肉を除去後 Homogenizer にて細砕均質化しこれを供試料とした。これより5g宛を採取し NaCl, KCl, NaOH, H_2SO_4, HCl, CH_3COOH の各溶媒の各種濃度の溶液 50cc を入れた細型広口罎に入れ（この試料の量と溶媒の量との割合が適当な事は鯛肉蛋白についての実験結果[19]から推定したものである）時々振盪攪拌しながら24時間放置し，然る後，3000回/分にて30分間遠心分離しその上澄液 10cc を採りキールダール法によりその窒素量を測定した。この場合上澄液は略々清澄となつていた。尚対照として蒸溜水に対する溶解度も測定した。

尚溶解度の算出には a/sample 1g 中の窒素量×100によつた（但し a は溶液 10cc 中の窒素量である)。

実験結果； その結果は第4図に示す如くであつた。

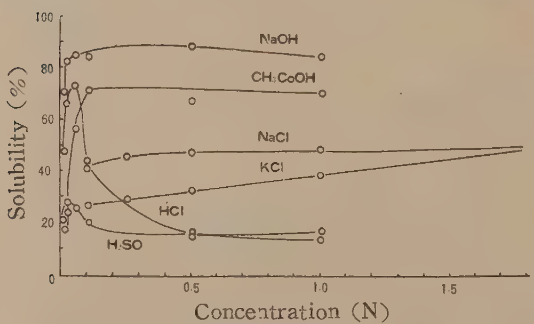


Fig. 4. Solubilities of Atka mackerel meat for salts, acids and alkalis

第4図の結果よりみればホッケ肉蛋白中には水に溶解するものが約28%であつたが NaCl 溶液に溶解するものは約45%を占め，NaOH に溶解するものは80%以上である事が分る。従つてホッケ肉蛋白の分別調整に当つては水，NaCl, NaOH の順序に抽出を行い，水溶性蛋白(myogen と思われるもの)，食塩可溶性蛋白（myosinと思われるもの)，苛性ソーダ可溶性蛋白(近藤[8]の myotelin と思われるもの)を夫々分別抽出する方法が適している様に考えられる。而して NaCl, NaOH の濃度はその溶解度の高い点，又蛋白の変性を極力防止し得るような点から，夫々 0.5N, 0.025N が最適である様に思われた。尚第3図に於て H_2SO_4 と HCl とを比較してみると非常に差異が認められる，これは岡田等[20]が説明している如く HCl は蛋白に対して一塩基性酸として働くのに対して H_2SO_4 は二塩基性酸として作用する為であると考えられる。尚岡田等は蓚酸及び燐酸等の多塩基性酸は蛋白とは当量関係ではなくて，分子関係で反応し恰も一塩基性酸の如く行動すると言つている。この説明は次に行つた膨潤に関する実験結果とも一致している様に思われる。

又 NaOH の溶解度が HCl, H_2SO_4 等の溶解度に比し濃度が大となつても（1N 以下の濃度では）減少しないのは，HCl, H_2SO_4 の場合は濃度の増大と共に蛋白凝固を生ぜしめるのに対して NaOH の場合は却つて加水分解的に作用する為と考えられる。尚 CH_3COOH の溶解度は他の無機酸に比して濃度 2N 附近に於ても高い値を示した。

2 ホッケ肉蛋白の流動複屈折

ホッケ肉中の Myosin の溶解現象を検討する為に筋肉蛋白中その溶液のみが複屈折を示すことより,[22] 流動複屈折計を使用して水並びに Weber 溶液[21]による抽出液についてその流動複屈折現象（S. B.）の有無を

しらべた。尚対照試験としてはヤリイカ肉を用いて行つた。

実　験　の　部

実験方法； 新鮮な市販ホッケを原料とし三枚に卸し血合肉部を除いて擂砕したものを供試料とした。又対照としてヤリイカの新鮮な市販品の内臓を除去し剝皮後肉質部を細切したものを供試料とした。

試料20gを精秤し200ccの蒸溜水を添加30分間攪拌後遠心分離（3000回/分，30分間）しその上澄液について岡田等[22]が用いたと同様の装置を用い流動複屈折（以下 S. B. と称する）反応を検し，又その上澄液の一部を用いて三塩化醋酸を沈澱剤として溶液中の蛋白態窒素を定量した。抽出後の残査には又更に 200 cc の蒸溜水を添加し同様の方法にて第2回目の抽出を行い，そのS.B.反応及び窒素量の測定を行つた。又水による抽出の場合と同様にして Weber 溶液（0.6 Mol KCl，0.04 Mol $NaHCO_3$，0.01 Mol Na_2CO_3 を混合）を用いて Myosin の溶解現象を検討した。

尚ヤリイカ肉の場合もホッケ肉の場合と全く同様な実験方法によつて水，Weber溶液の各抽出液について S. B. 反応及び溶液中の窒素定量を行つた。

試料は放置中は常に氷蔵庫に保存し，実験操作中は常に容器の周囲に氷を密着せしめて極力低温度を保持する様に注意して行つた。又其の実験時に於ける室温は大体 15°C 前後であつた。

実験結果； 実験結果は第7表，第8表に示した如くであつた。

Table 7. S.B. reaction and nitrogen contents in water extracted soln. of Atka mackerel meat as compared with those of Squid meat

No. of extraction	S.B. reaction		Nitrogen contents in extracted soln.	
	Atka mackerel	Squid	Atka mackerel	Squid
Once extracted soln.	—	+	19.6	26.0
Twice 〃 〃	—	++++	10.0	14.1
Thrice 〃 〃	—	+++	7.9	12.5
Four times 〃 〃	—	++	12.8	10.5
Five times 〃 〃	—	+	9.4	8.3
Residue			38.2	25.5

Table 8. S.B. reaction and nitrogen contents in Weber's extracted soln. of Atka mackerel meat as compared with those of Squid meat

No. of extraction	S.B. reaction		Nitrogen contents in extracted soln.	
	Atka mackerel	Squid	Atka mackerel	Squid
Once extracted soln.	++++	++++	50.4	41.8
Twice 〃 〃	—	—		
Thrice 〃 〃	—	—		
Four times 〃 〃	—	—		
Five times 〃 〃	—	—		
Residue			41.1	39.6

以上の結果より明かな如くホッケ肉の水抽出液中に於ては全くS.B.反応は認められなかつたが一方Weber溶液を用いた抽出液ではその第1回目の抽出液から極めて明かな S. B. 反応が認められた。この事はホッケ肉中の Myosin は水によつては全く抽出されず Weber 溶液を用いた場合は10倍量の溶液で30分間の抽出を行えば殆ど完全に抽出される事を示している。

又ヤリイカ肉の結果は岡田等[22]或は松木等[23]の結果と大体一致した結果を示しており水抽出液についてもS. B. 反応が（＋）となり，その S. B. 反応は1回から4回迄認められ特に第2回抽出液に於いて最も顕著であつた。Weber 溶液を用いた場合はホツケ肉と同じく S. B. 反応は第1回抽出液にのみ認められただけであつた。唯ヤリイカの実験に於ては松木等[23]の結果と比較して S. B. の反応性及び溶出窒素量に於て多少異つている点が認められるが，これは抽出液量及び抽出時間等の差異に起因するものと思われる。

前述の如くホツケ肉とヤリイカ肉との水抽出液についての S. B. 現象の明らかな差異は松木等の推察している如く，その肉蛋白の等電点の差異より生ずる Myosin（Actomyosin）分子間即ち蛋白分子相互間の凝集力の差異に基くものとも考えられるが尚詳細な実験を要するものと思われる。

尚この実験の結果よりホツケ肉の水抽出液中には少くも Myosin は溶出していないと考えるとき前記の如き，水に対する溶解現象に於て水抽出液中に認められた Globulin 系蛋白は Myosin ではなくて，Globulin-X と称せられているものではないかと考えられる。

3　ホツケ肉蛋白の分別調製について

ホツケ肉の性質について考察するにはホツケ肉蛋白を分別調製して夫々の分別蛋白の物理化学的性質を研究する事は最も必要な事である。肉蛋白の分別調製方法については従来迄に種々行われている。例えば近藤等[1]は鮫肉蛋白の分別調製の場合抽出液として 0.2N NaCl，0.03N 亜硫酸液，尿素飽和液等を使用して居り，又高木[25]は NaCl，NaOH を水と共に系統的に使用している。其の他最近に於ては種々の無機塩，塩類溶液等が肉蛋白の抽出に用いられている。

実　験　の　部

著者は溶媒として水，NaCl，NaOH を系統的に使用し蛋白沈澱剤としては $(NH_4)_2SO_4$ を用い更にこれの½飽和，⅔飽和，醋酸による pH の調製等に依つて水溶性蛋白，食塩可溶性蛋白，稀薄アルカリ可溶性蛋白を夫々分別調製する方法を用いた。これ等各種分別蛋白は近藤[26]が Myogen，Myosin，Myotelin と称したものであり著者もこゝにそれ等の名称を用いた。尚この場合の使用溶媒の濃度は前の溶解度実験の結果に準拠して NaCl 0.5N，NaOH 0.025N のものを用いた。

原料としては新鮮な市販ホツケを用い，三枚に卸し血合肉を除いたものを Homogenizer にて細砕，均質化しその1kg を供試料とした。尚試料の水分，全窒素は夫々76.82%，3.00%であつた。又実験中は試料を冷蔵庫（2°C ±1°C）中に貯蔵し低温度を保つた。

得られた蛋白の収量は近藤[26]の分類法に従えば Myogen A 9.5g，Myogen B 0.7g，Myogen C 4.9g，Myosin A 2.7g，Myosin B 20mg，Myotelin Ⅰ 5.7g，Myotelin Ⅱ 0.2g，Myotelin Ⅲ 微量であつた。しかしこの収量は完全でなく途中の操作の誤りから Myogen B，Myotelin Ⅱ，Ⅲはその収量の大部分を失つた。

尚残査（NaOH にて抽出後のもの）を0.025N 醋酸にて抽出してみたが蛋白はもはやそれ以上抽出されなかつた。

4　分別調製ホツケ肉蛋白の性質について

〔A〕 窒素分布について

前記蛋白調製の結果からみても分る如くホツケ肉は多種類の蛋白から成り立つているがその中，水溶性蛋白の収量が最も大きく，次いで稀薄アルカリ可溶性蛋白，中性塩類可溶性蛋白の順であつた。

そこでこれ等3種の蛋白中その収量の最も多い Myogen A，Myosin A，Myotelin Ⅰ の3種の蛋白について常法によつて加水分解した後，Van Slyke 法によつて各種形態の窒素を定量しホツケ肉全蛋白の窒素分布と比較対照してみた。その結果は第9表の如くであつた。

第9表の結果よりみるとヂアミノ酸態窒素とモノアミノ酸態窒素の割合が，水溶性蛋白，食塩可溶性蛋白，稀薄アルカリ可溶性蛋白との間に於て著しく相違しており，この順序に著しく減少している。従つてアルギニン態窒素，ヒスチヂン態窒素，リジン態窒素の何れも順次減少している。それと反対にモノアミノ酸態窒

素は水溶性蛋白，食塩可溶性蛋白，稀薄アルカリ可溶性蛋白の順に増加している。この結果はヂアミノ酸がアルカリ可溶性蛋白に多いという近藤[26]の鮭肉に関する研究結果と丁度反対の結果を示している。

Table 9. Nitrogen distribution of proteins in Atka mackerel meat

Fraction \ Classification	Atka mackerel meat	Myogen A	Myosin A	Myotelin I
Total-N	100.00	100.00	100.00	100.00
Insoluble-N for 20% HCl	1.15	2.53	2.77	2.04
Soluble-N for 20% HCl	98.85	97.47	97.23	97.96
Amide-N	5.36	6.85	5.96	7.17
Humin-N	5.14	2.70	5.66	60.8
Total-N in form of bases	26.13	28.33	21.57	18.94
Amino-N in form of bases	13.83	13.39	10.24	9.88
Arginine-N	8.65	10.45	8.14	6.82
Histidine-N	8.71	10.64	7.85	5.92
Lysine-N	7.85	6.88	5.12	5.87
Cystine-N	0.91	0.36	0.47	0.33
Total-N in form of mono amino fraction	56.56	53.75	58.88	61.13
Amino-N in form of mono amino fraction	46.22	47.98	50.73	50.55

Numeral : Per cent for total-N

しかしこれ等各種蛋白は何れも単一な蛋白ではなくて複合蛋白群と考えられる。従つて其の抽出条件或は又其の魚種，個体，季節等其の他種々の因子によつてその基本成分蛋白の構成割合は相当の変動を来すものと考えられる。故にその窒素分布に於ても種々なる量的変化が起る事は避け得られない事実であり，従つて明確な恒量値を得る事は殆ど不可能な事と考えられる。

〔B〕 分別調製蛋白の等電点について

蛋白の等電点を決定する為には単一の蛋白を単離する事が先決問題である事は言を俟たない所である。然しながら魚肉蛋白より単一蛋白を単離する事は甚だ困難な事である。そこで著者は前述の如き分別調製方法に従つて得た蛋白の中の二三種のものについてその等電点を求めてみた。

実 験 の 部

実験方法； 約1g 前後の各種調製蛋白を少量の蒸溜水を加え捏和後12時間室温にて静置し膨化せしめて易溶状態となし，然る後これを適当量の蒸溜水と共に量液フラスコに移し，之に 0.1N NaOH 液 60 cc を添加し，更に少量の蒸溜水を加え全容を 250 cc. となして蛋白を溶解せしめ，再び12時間室温で放置後不溶物をパルプ層にて減圧濾過して供試蛋白液とした。この様にして NaOH の濃度約 0.025N の蛋白溶液を得たのである。此の溶液 10 cc を 100 cc 容の広口細型試料壜に採り之に緩衝液（0.2N CH_3COOH, 0.1N NaOH）と蒸溜水を加え全容を 50 cc となし一夜静置後，生じた蛋白の沈澱を濾別し溶液についてはその pH価と粘度（Ostwaldの粘度計を使用した）を求め，溶媒の粘度を別に求めて置き相対粘度を算出し最少の相対粘度を示す溶液の pH 価を以つて試料各蛋白群の等電点と見做した。尚溶液の粘度は 26.5°Cの恒温槽中にて測定を行い，溶媒の粘度測定に際しては供試液 10 cc の代りに $^N/_{10}$ NaOH 液 2.5 cc と蒸溜水 7.5 cc より成る混合液に各 pH 値の緩衝液を添加したものにつき粘度測定を行つた。

更に沈澱物についてはキールダール法によつてその含窒素量を測定し，含窒素量最大の時即ち蛋白を最大量に析出沈澱せしめる溶液の pH 価を以つて此の試料蛋白群の等電点と見做し粘度法によつて得られた結果

と比較してみた。

実験結果； 以上の実験結果は第５図，第６図，第７図に示す如くであつた。

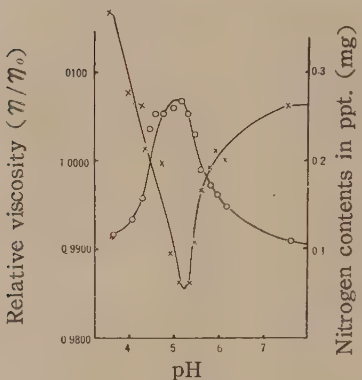


Fig. 5. Isoelectric point of Myogen A
×——× pH-relative viscosity curve
○——○ pH-nitrogen contents in ppt. curve

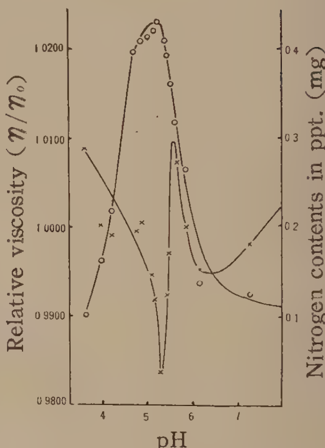


Fig. 6. Isoelectric point of Myosin A
×——× pH-relative viscosity curve
○——○ pH-nitrogen contents in ppt. curve

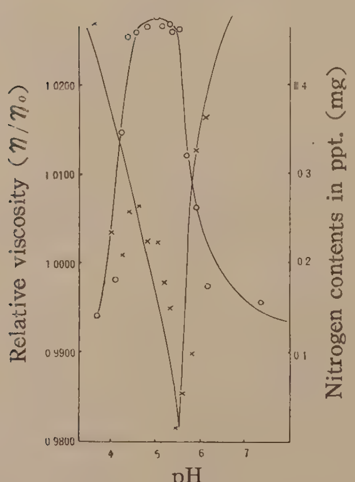


Fig. 7. Isoelectric point of Myotelin I
×——× pH-relative viscosity curve
○——○ pH-nitrogen contents in ppt. curve

第５，６，７図の結果よりみるにホツケ肉蛋白の等電点は Myogen A pH 5.1〜5.2 附近，Myosin A pH 5.25〜5.3 附近，Myotelin I pH 5.1〜5.4 附近であつた。この様に pH 価が或範囲を以つて示されているという事はこれ等各種蛋白が単一の蛋白ではなくて数種の蛋白より形成されている為と考えられる。

田所[27]もタラ，イワシ，カレイ肉の等電点を調べ Myogen pH 4.58〜5.75，Myosin，pH 5.14〜5.35 なる値を得て居り，高木[25]はニベ肉について Myogen A pH 4.6〜4.8附近，Myosin A pH 4.3附近，Myotelin I pH 4.9 なる値を得ている。この様に魚種によつても（又研究者によつても）その等電点に差を生ずるという事は，それ等蛋白が幾つかの蛋白から構成された蛋白群であるという事以外に，それ等蛋白群の調製方法の条件の差異によつてもかなり大きな影響を受けるものと考えられる。

5 ホツケ肉の熱凝固について

ホツケ肉蛋白を加熱した場合に於ける種々の変化を調べる為には，その容積，重量，物理化学的性質等について色々研究を行う必要があるが，ここでは肉質の重量変化及び水溶性蛋白及び食塩可溶性蛋白の温度と

熱凝固量との関係について実験を行つた。これに関しては既に清水[30]高木[25]等の研究があるのでその研究結果と著者の実験結果との比較も色々な面から興味あることなので行つてみた。

〔A〕 ホッケ肉の吸水率と鮮度低下との関係

実験の部

実験方法； 新鮮な市販ホッケを原料として三枚に卸し，その血合部を除いたものを供試料とした。試料2〜3g宛を秤量し50ccのビーカーに入れそれに適当な温度の温水を加え湯浴中に入れビーカー内の温度を指標として20°C〜90°Cの間の各種温度で10分間宛加熱して取出し急冷後魚肉の表面に附着した水を濾紙にて軽く吸い取り，その後の重量を秤量し魚肉重量の加熱前後に於ける差から重量の増減量を求め，これを原重量に対する比（百分率）で表わし吸水率とし，温度―吸水率曲線を求めてみた。尚鮮度低下と吸水率との関係をみる為同時に入手した原料ホッケを室温（10°C±2°C）にて夫々24時間，48時間宛放置した後同様の実験を行つた。此の場合鮮度低下の程度を知る為，生，24時間，48時間放置の各試料について各々その全窒素，純蛋白態窒素，アミノ態窒素，アンモニア態窒素，水分含量等を測定した。

実験結果； その結果は第10表，第8図の如くであつた。

Table 10. Difference of the proximate components of Atka mackerel meat during its leaving

	Flesh (Raw)	After 24 hrs	After 48 hrs
Total-N (%)	3.02	2.87	3.08
Pure protein-N (%)	2.68	2.07	1.73
Amino-N (mg %)	30.64	27.19	54.38
NH_3-N (mg %)	5.43	13.83	19.81
Water contents (%)	78.41	79.25	78.68

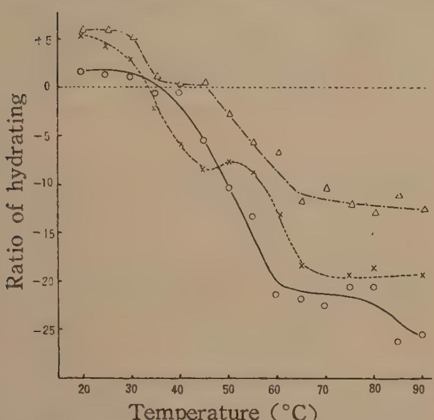


Fig. 8. The relation between the ratio of hydrating and the heated temperature of fresh or unfresh meat of Atka mackerel
×……× Fresh
△——△ After 25 hrs
○——○ After 48 hrs

第8図の結果よりみると鮮度良好なホッケ肉の吸水率―温度曲線は2段階を示し第1段の吸水は45°C附近で終り第2段の吸水は55°C附近から始つて65°C附近で終つている。この結果は清水がサケ肉中に認めた如くホッケ肉中にも凝固温度を異にする2種の蛋白群が存在しており，1群は30°C附近から凝固し始め45°C附近で凝固を完了し，第2群は55°C附近から凝固を始めて65°C附近で凝固を完了する事を示している。而して第1の蛋白群は清水の先の研究結果[28a, b]よりはFürth[29]の所謂Myosinに相当し第2の蛋白群はMyogenに当るものであると思われる。又50°Cに於ては45°Cの場合より一時吸水率が増加しているのは45°C〜50°Cは丁度Myosinの完全凝固温度に相当し，この温度に於て魚肉表面に強固なゲルが一時的に形成される為と考えられる。しかし55°C以上に於てはMyogenも同時に凝固し始めるので，吸水率は再び減少し始め70°C附近に於て全部の蛋白が凝固し終つて略々恒量値に達するものと

思われる。又新鮮なホッケ肉の最低吸水率は−20%附近であつた。

尚新鮮なホッケ肉の吸水率曲線と24時間，48時間放置後の各ホッケ肉吸水率曲線とを比較すると新鮮なものと48時間放置後のものとでは明かに著しい差異が認められた。即ち新鮮なものではその吸水率曲線は明かに２段階を示しているのに反し48時間放置後のものでは，その吸水率曲線には著しい段階は全く認められなかつた。これは鮮度低下と共に肉質中の蛋白の変性が進んで Myogen, Myosin の変性と共に凝固温度上にその差異が明瞭に現われなかつたのであろうと思われる。又吸水率曲線全体から見ても48時間放置後のものは新鮮なものより全般的に見て下方に位置して居りその凝固の完結する温度も新鮮なものより低下している事が認められる。

24時間放置後のものの吸水率曲線に就いては，これは最も著しく上方に位置して居り，その段階性はかなり著しく認められるが新鮮なもの程明瞭ではなく，又その各段階に相当すると考えられる凝固温度は新鮮なものに比して 5°C〜10°C 程低下している。

更に清水の後の活ドジョウを用いての研究結果[28c)]によれば魚肉中には元来一種の蛋白群が存在し，従つて吸水曲線は一連した曲線を形成し何等段階が認められないとしているが，この場合魚皮を通じての吸水現象が観察されたわけであるから，判然と決論づける訳にはゆかないものと思われる。

又新鮮なもの，24時間放置のもの，48時間放置後のもの，その各々の鮮度低下の程度は第10表で明かな如く純蛋白態窒素に於ては相当の減少を示し，アミノ態窒素，アンモニア態窒素に於てはかなりの増加を示している。従つてその数値から判定すれば28時間放置後のものは未だ食用には供し得るが既に殆どその限界迄達し初期腐敗にすら近い状態のものであつたろうと思われる。

〔B〕 熱凝固について

実　験　の　部

実験方法； 新鮮な市販ホッケを原料とし三枚に卸し血合肉部を除いて Homogenizer にて擂砕均質化して供試料とした。試料 100 g に 300 cc の蒸溜水を加え時々攪拌しながら１時間放置し，これを１cm のパルプ層にて吸引濾過して水溶性蛋白質の原液（厳密には細胞中の無機物質によつて極めて稀薄な塩類抽出溶液である）を調製した。次いでこれを 10 cc 宛試験管に分注し各種温度の温浴中に管内の温度を指標として10分間浸漬後直ちに冷水にて冷却し，更に濾過してその濾液 5 cc 中の窒素量をキールダール法にて定量し原液 5 cc 中の窒素量から減じて凝固せる窒素量を算出した。

尚以上の水溶性蛋白の熱凝固実験と全く同様の操作によつて 0.5N NaCl 可溶性蛋白原液を調製し同様の方法でその熱凝固実験を行つた。

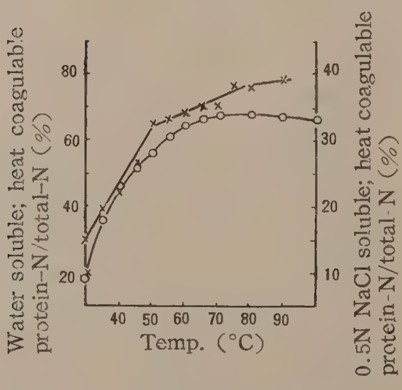


Fig. 9. Heat coagulation curve
○——○ Water soluble protein
×——× 0.5 N NaCl soluble protein

実験結果； 実験結果は第９図の如くである。

第９図の結果をみると水溶性蛋白の熱凝固は大体 65°C 附近で略々恒量値 65% を示している。そしてそれに至る間においては殆ど段階らしきものは認められていない。又 0.5N 食塩可溶性蛋白の場合には明かに２段階の曲線を示している。その１段階は 30°C から始まり50°C 附近で終り，第２段階は50°C 附近より始まつて 75°C 附近で終つている。この事は前の水溶性蛋白の場合に示された１段曲線内に２段の曲線が現われた事を意味している。そうしてこの２種の蛋白群はその凝固温度に於て前の吸水率の結果と略々一致した値を示している（実験上現われている多少の差異は前

実験は魚肉片を試料としたのに対してこの実験では蛋白溶液を試料とした結果であると考えられる。

この事実は水溶性蛋白の熱凝固の場合は Myosin の溶出が考えられず，只 Myogen のみがこの凝固の対象となつているのであり，これに対して食塩可溶性蛋白の熱凝固の場合は Myosin の全量の溶出が考えられ，Myogen のみでなく Myosin もこの凝固の対象となつている為前者の1段曲線に対して後者が明かに2段曲線を示したものと思われる。

6 ホツケ肉の膨潤現象について

ホツケ蛋白の膨潤現象を明かにする為に本実験を行つた。滲透圧による蛋白の膨潤に関しては，Loeb[30]，Proctor[31]，Smith[32]，Wilson[33] 等の実験があるが，これ等は何れも Gelatin, Haemoglobin 等を対象としたもので魚肉に関する研究としては，野口等[34]，岡田等[35] の酸及びアルカリに依る膨潤現象に関する報告，又イカ肉についての谷川[36] の研究，Tarr[37] による魚肉のドリップと膨潤との関係に対する pH 及び NaCl の影響についての研究があるのみである。

そこで著者はホツケ肉に関してその膨潤度の変化を塩類の種類及び濃度，又無機酸で調製した各種 pH，塩類濃度を一定にして無機酸で調製した各種 pH について調べてみた。

〔A〕 各種 pH における膨潤現象

膨潤現象を研究するに当つて先づ重要な要素としては荷電基があげられるが，この場合蛋白分子中の荷電基の数に最も影響を有するものは溶液の pH である。そこで著者は先づホツケ肉の膨潤に対する pH の影響を調べてみた。

実　験　の　部

実験方法； 新鮮な市販ホツケを原料として三枚に卸し血合部を除いて供試料とした。試料2g 前後宛を秤量し $N/10$ HCl 及び $N/10$ NaOH にて調製した各種 pH 溶液 50cc 宛を分注した細頸広口壜に入れ一昼夜放置後取り出し，表面に附着した液を濾紙にて軽く吸い取り再び秤量し膨潤後の重量と膨潤前の重量の比を以つてその膨潤度とした。尚放置時間を24時間としたのは野口等[34]の研究結果によつて重量の変化は略々24時間で大体平衡状態に達し，又 pH の変化も同様の傾向を示す事が明かになつており，肉質自体も24時間程度では大して細菌の変化によつて変質を生ずる様な恐れもない為である。

実験結果； 実験結果は第10図に示す如くであつた。

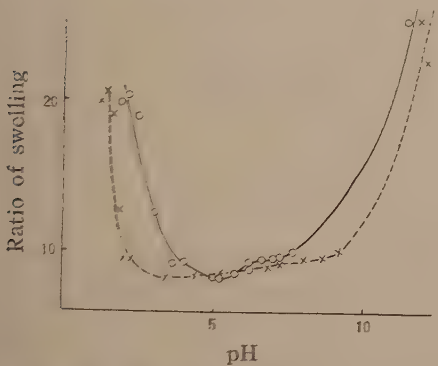


Fig. 10. Swelling by pH
×……× pH of adjusted soln.
○——○ pH after 24 hrs

この場合調製時の pHと 一昼夜放置後の pH との間には相当の差異が認められるが著者は肉質の膨潤度に最も大なる関係を有する pH は調製時の pH ではなくて肉質が略々恒量値の膨潤度を示すに至つた時の溶液の pH，即ち一昼夜放置後の pH であると考え以下考察を行うに当つては総べてこの一昼夜放置後の pH を対象として行つた。

第10図に於て明かな如く pH—膨潤度曲線は pH 8 以上のアルカリ性側及び pH 4 以下の酸性側に於ては急激な上昇曲線を示している。しかして pH8〜4の間に於ては pH 8 以上 pH 4 以下に於てみられた様な著しい変化はないがpH5.2附近に最低値を示す点がある事が明かに認められる。このpH5.2附近は丁度前述の等電点に関する研究に於てホツケ肉について求めた等電点（Myogen A pH 5.1〜5.2, Myosin A pH 5.2

~5.3, Myotelin I pH 5.1~5.4）と略々一致した値となつている。この事は岡田等[20]のアジ肉に関する実験結果とも一致するものである。

この事実に関する説明並びに考察としては次の様な事が考えられる。即ち H_2O 分子は OH^- と H^+ とに電離しているが，これに対して蛋白分子は COO^- と NH_3^+ と両方の荷電基を有している。従つて蛋白分子はその等電点以上の pH 溶液中にあつては COO^- の荷電基の数が多くなり，等電点以下の pH 溶液中にあつては NH_3^+ の荷電基が多くなる。そこでその各々の場合 H_2O 分子のイオンである H^+ 及び OH^- が夫々蛋白分子に結合し易い状態となる訳である。故に等電点の両側に於てその膨潤度は次第に大なる値を示す様になるものと考えられる。又等電点に於ては COO^- と NH_3^+ の両荷電基は平衡状態に達して居り，H_2O 分子のイオンである H^+ と OH^- との結合が最も困難な状態となつているものであると思われる。故にこの等電点に於て蛋白分子と水分子との間の結合力は最小となり，膨潤度もこの点に於て最低値を示すものと考えられる。

〔B〕 塩類濃度を一定とし pH 値を変えた場合の膨潤現象

実　験　の　部

実験方法； 原料並びに試料の調製は前の実験の場合と全く同様にして行つた。尚其れ以後の実験の順序も前の実験の方法に従つて行つたが，只溶液としては N/25 H_2SO_4 及び N/25 NaOHを用いて各種 pH 価に調製した 0.6N の濃度の KCl液溶を用いた。

実験結果； 実験の結果は次の第11図の如くであつた。

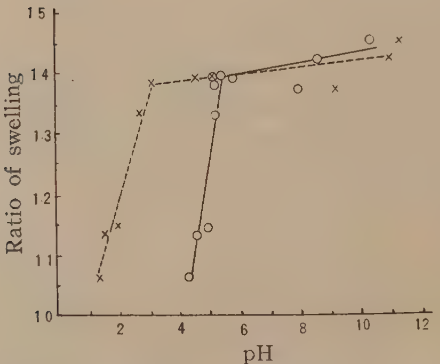


Fig. 11. Swelling in regulated salt solution, varied to several pH values
×……× pH of adjusted soln.
○——○ pH after 24 hrs

前述の如くこの実験に於ても対象とした pH は一昼夜放置後の pH であつて，調製時の pH ではない。

第11図に於て示されている如く H_2SO_4, NaOH によつて種々の pH に調製された0.6 N KCl 溶液中のホッケ肉の膨潤は前の pH の膨潤度曲線に比較して塩類（KCl）の著しい影響を受けて全く異つた膨潤度曲線を示している。

これでみると等電点及びこれよりアルカリ性側に於ては肉の膨潤度は極めて高いが之に反して等電点より酸性側に於てはその膨潤は著しく減少している。即ち等電点より酸性側では塩類（KCl）の存在は著しく肉の膨潤を阻害している。Tarr[37]は Halibut の細片肉を用いての pH による膨潤で NaCl は酸膨潤を低下させるのに対してアルカリ膨潤を促進する事を明かにし，Loeb 等[38]の提唱する Donnan 効果を打消しているが本実験の結果はこの Tarr 或は岡田等の実験結果と殆ど一致した結果を示している。

従つて本実験結果は岡田等も説明している如く Donnan 効果を打消すに充分な濃度のKCl を加えると等電点より酸性側では膨潤度が低くなるのは一応 Donnan 効果が消失して滲透圧が減じた為と解釈出来るが反面アルカリ性側の高い膨潤度についての説明はこれでは説明出来ない。即ち魚肉片を試料として用いた為め，単なる滲透圧現象だけでは説明不可能なのであろうと考えられる。

又前のpHの膨潤の場合の如く蛋白分子の荷電基によつて説明するとすれば，等電点より酸性側ではNH_3^+

の荷電基が多い為にこの場合は⊖イオンである Cl^- が強く働き等電点よりアルカリ性側では COO^- の荷電基が多い為⊕イオンである K^+ が強く働くものと考えられる。従つて膨潤度に影響する塩類イオンとしては K^+ より Cl^- の方がその作用が強いものと思われ，その作用機構がイオン濃度により膨潤を促進或は阻害するものなのであろう。

〔C〕 塩類の種類及び濃度と膨潤現象

前の実験に引続いて種々の濃度の各種塩類溶液を溶媒として用いた場合，ホツケ肉の膨潤度が如何なる変化を示すかという事を明かにする為以下の実験を行つた。

実　験　の　部

実験方法； 原料並びに試料の調製は前の実験の場合と全く同様の方法で行つた。尚以下の実験の順序も前の実験の方法に従つて行つたが，只溶液としては 0.1，0.2，0.4，0.8，1.0，2.0 Mol の各種濃度の $NaCl$，KCl，$CaCl_2$，$MgCl_2$，KI，K_2SO_4，$KCNS$，KNO_3，$NaNO_3$，$CH_3COONa \cdot 3H_2O$，$C_3H_4OH(COONa)_3$，NH_4Cl，Na_2CO_3，$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ の各種塩類溶液及び 0.025，0.05，0.1，0.2，0.3，0.4，0.5 Mol の各種濃度の $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ の塩類溶液を用いた。

実験結果； 実験結果は第12図，第13図，第14図の如くであつた。

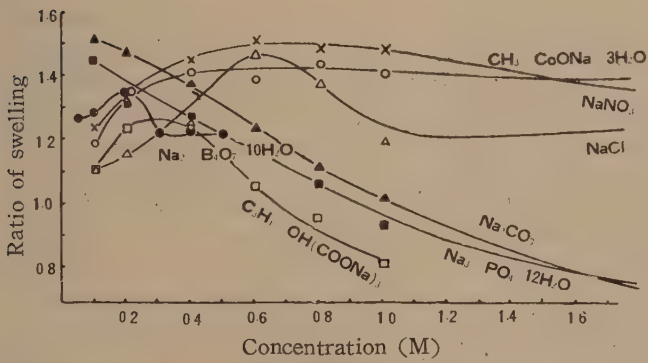


Fig. 12. Swelling in the solution, in the case of varying anions to Na^+

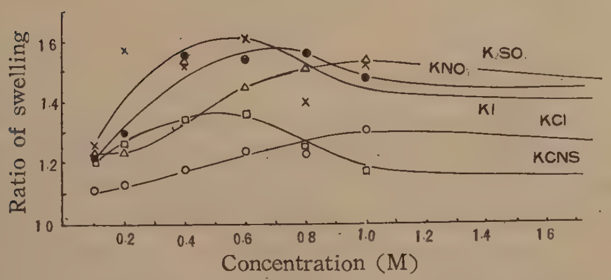


Fig. 13. Swelling in the solution, in the case of varying anions to K^+

以上の結果よりみると第12図に於ては Na^+ を一定にして陰イオンを各種変化せしめて，その膨潤度—濃度曲線の変化をみたが一価の陰イオンに於ては，最高の膨潤度を示す濃度は何れも0.6～0.8Mol附近に認められた。これに対して二価の陰イオンに於てはその最高の膨潤度を示す濃度は 0.1～0.2 Mol 附近に認められた。従つて膨潤度は低濃度に於ては Na^+ の濃度に大きく関係している様に思われる。又有機塩と無機塩とを対比して見ると同一イオン価の場合には最高の膨潤度を示す濃度は有機塩の方が無機塩より大である様にみえた。これは或はその解離恒数（即ち溶液中のイオン濃度）に関係があるものと考えられる。

第13図に於ては K^+ を一定にして陰イオンを変化せしめてその膨潤度—濃度曲線を検討してみたが，この

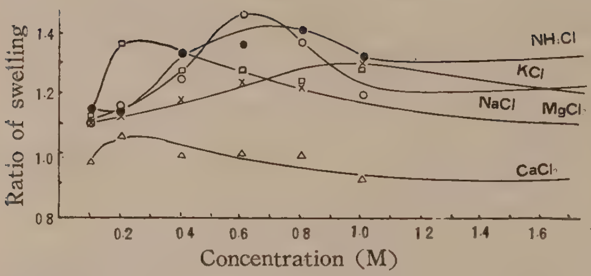


Fig. 14. Swelling in the solution, in the case of varying cations to Cl^-

場合は Na^+ の場合の様に顕著な変化は殆ど認められなかつた。しかしその最高膨潤度を示す濃度は大体 0.6〜0.8 Mol の間に存在していた。

第14図に於ては Cl^- を一定にして陽イオンを変化せしめて膨潤度—濃度曲線を作つてみた。その結果は Na^+ の場合と同様一価イオンに於ては，その最高膨潤度を示す濃度は0.6〜0.8 Mol 附近にあつたが二価イオンに於てはそれが 0.2 Mol 附近にみられた。従つてこの場合膨潤度は低濃度に於ては Cl^- の濃度に大いに関係しているように思われる。

又以上の第11，12，13図の結果から膨潤度に影響する要素としては K^+ より Na^+，Cl^- の方が遙かに大である事が認められるが，この事実は前の塩類 (KCl) 濃度一定 pH 変化の実験結果とも一致した意味を持つものと考えられる。

以上の実験結果を考察すると，ホツケ肉の膨潤度は 0.6〜0.8 Mol 濃度附近以下に於てはその塩類のイオン濃度に大体比例していると考えられる。尚最大膨潤度を示す濃度以上の濃度に於ては一般に各種塩類ともその膨潤度は減少を示している。この事は最大膨潤度を示す点迄はイオンの吸着能によつて膨潤現象を示していた蛋白が今度は主として滲透圧的な塩類の脱水作用によつて，その吸収水分更には進んで蛋白自体の結合水の一部迄も塩類との水和に関与し，遂に変性，塩析等の変化を示す結果であろうと考えられる。斯くの如くにイオンの吸着能力と塩類の脱水能力とが平衡状態に達する点が，この膨潤度の最大を示す点と考えられ，その濃度が 0.6〜0.8 Mol を示しているものと思われる。しかし蛋白自体の結合水はその結合力に応じて夫々上記塩類の水和力より生ずる脱水作用に対して拮抗的な作用を有すると考えられるが，これを明かにする為に更に次いで水和に関する実験を行つた。

尚同一濃度に於ける塩類による膨潤度の大小を比較すると 1 Mol 以上の高濃度に於ては無機塩では陰イオンは SO_4^{--}，NO_3^-，I^-，Cl^-，CNS^- の順であり陽イオンでは NH_4^+，Na^+，K^+，Mg^{++}，Ca^{++} の順であつた。この比較に於て 1 Mol 以上の高濃度を対照としたのはイオンの被吸着性（即ちイオンがコロイドに吸着される能力）の差異より生ずる影響の少ない濃度に於て比較し出来るだけ電解質がコロイドを水和させる能力のみを比較してみたいと思つた為である。この結果電解質がコロイドを水和させる能力には濃度 1 Mol 以上に於ては $SO_4^{--} > NO_3^- > I^- > Cl^- > CNS^-$（陰イオン），$NH_4^+ > Na^+ > K^+ > Mg^{++} > Ca^{++}$（陽イオン）の順が認められた。

7 ホツケ肉の水和現象について

前の溶解現象に関する実験に於て肉蛋白の溶解度は塩類溶液に於ては 0.5〜0.6 Mol 附近で最大となる事が分り，又膨潤実験に於ても肉質の最大膨潤度を示す各種塩類の濃度は大体 0.6〜0.8 Mol 附近である事が証せられた。この事から各種塩類溶液は 0.6 Mol 附近に於てその蛋白と溶媒である水との結合力即ち蛋白の水和力が最も大となるのであろうという事が推察される。この推定を証する為に蒸気圧法を用いて次の如き水和実験を行つた。

実 験 の 部

実験方法； 市販の新鮮なホツケを原料として三枚に卸しその血合肉を除いて供試料とした。試料約 5 g

前後を採り NaCl の各種濃度（2，1，0.6，0.2 Mol）の溶液中に一昼夜浸漬後その膨潤度を測定し，更にそれを試料として NaCl 含量及び水分含量を測定し残りで含水量ー関係蒸気圧曲線を蒸気圧法により，温度 14°C で求めてみた。尙比較として生肉についても同様の実験を行つた。

実験結果； その結果は第11表，第15図の如くであつた。

Table 11. The properties of sample used

	Raw meat	0.2M NaCl	0.6M NaCl	1M NaCl	2M NaCl
Water contents (%)	78.89	79.35	82.56	81.29	78.65
Salt contents (%)	——	0.51	1.17	1.45	5.07
Swelling-ratio	——	1.16	1.47	1.20	1.27

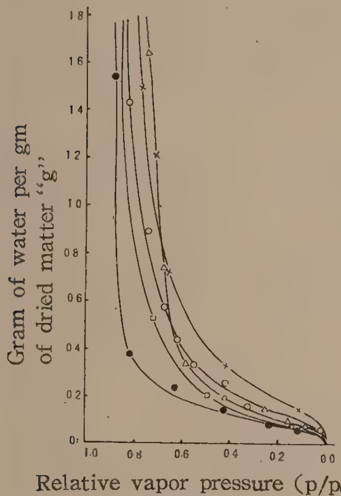


Fig. 15. "g-p/p₀" curves for various kinds of sample
×——× in 2 Mol soln.
○——○ in 1 Mol soln.
△——△ in 0.6 Mol soln.
□——□ in 0.2 Mol soln.
●——● raw muscle

上記の結果よりみると第15図に於ては含水量ー関係蒸気圧曲線に示されている如く関係蒸気圧 0.6 以下に於ては生肉，0.2，0.6，1，2 Mol の各種 NaCl 濃度の溶液に一昼夜浸漬したものが丁度その浸漬 NaCl 溶液の濃度の順に配列している。この事は魚肉内に滲透した食塩と水との水和力及び蛋白と結合水との結合力，この二者の相互関係によるものであつて肉質の NaCl 含有量が大きければ大きい程，その NaCl イオンの水和力に影響されて蛋白の結合水分野にあると考えられる水が減少せしめられて行くものと考えられる。尙関係蒸気圧0.6附近以上に於ても各曲線の配列は0.6Mol の NaCl 溶液に浸漬したものを除いては生肉，0.2，1，2 Mol の各 NaCl 溶液に浸漬したものの順であつた。

以上の事実を更に進んで検討しその原因を明かにする為には NaCl，水，蛋白の相互間の結合力の差異をエネルギー量によつて現わす事が必要となつて来る。

そこで Lewis and Randall等[39]の提出した式に依つて純水 1 Mol 当りの微分的分子自由エネルギーとの差 $\triangle\bar{F}$ を求めた。

$$\triangle\bar{F}=F_0-\bar{F}=-RT\ln p/p_0$$

但し，F_0＝T°K に於ける純水 1 Mol 当りの微分的分子自由エネルギー

$\bar{F}$ ＝同温度に於ける試料中の水 1 Mol 当りの微分的分子自由エネルギー

R ＝瓦斯恒数（1.985 cal.）

P ＝T°K に於ける試料中の水の蒸気圧

P_0＝同温度に於ける純水の蒸気圧

上式より各 p/p_0 値に対する $\triangle\bar{F}$ の値を求め，同時に第15図より各 p/p_0 値に対応する水分量 "g" を求め，この両者の関係から g－$\triangle\bar{F}$ 曲線を画くと第16図に示す如くであつた。

第16図に示されている如く p/p_0 が 0.6 に対応する $\triangle\bar{F}$ の値290 cal/mol 以上の $\triangle\bar{F}$ に於ては同一含水量"g" に対する $\triangle\bar{F}$ の値は生肉，0.2，0.6，1.0，2.0 Mol の各NaCl溶液に浸漬したものの順となつている。そうして $\triangle\bar{F}$ 290 cal/mol 以下の $\triangle\bar{F}$ に於ては含水量 "g" の増大につれて同一含水量 "g" に対応する 0.6 Mol

NaCl溶液に浸漬したものの曲線上の$\triangle\bar{F}$の値は他のものの曲線上の$\triangle\bar{F}$の値に比して次第に大なる値を示す様になり遂に含水量"g"が0.9以上に於ては各曲線中最大となつている。この同一含水量"g"に対応する$\triangle\bar{F}$が最大であるという事は，同一温度に於ける試料中の水1 Mol当りの微分的分子自由エネルギーが最小であると云う事であつてこの事は蛋白と水との結合力が最も強い状態にあるという事を意味しているものである。

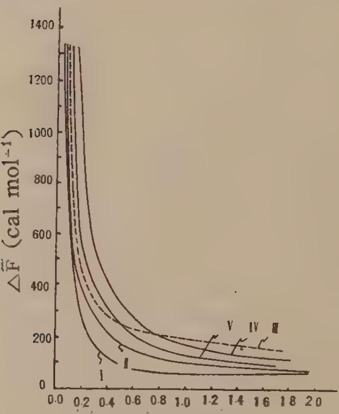


Fig. 16. "g–$\triangle$F" curves for various kinds of sample
I …… raw muscle
II …… 0.2 Mol soln.
III …… 0.6 Mol soln.
V …… 1 Mol soln.
IV …… 2 Mol soln.

これを要約すればp/p₀が0.6附近以上即ち自由水の範囲[40]に於ては0.6 Mol NaCl溶液に浸漬したものが，他の0.2, 1, 2 Molの各NaCl溶液に浸漬したもの及び生肉に比し蛋白の水和力，即ち蛋白と水との結合力が最も大であると云う事である。この結論は他の溶解度，膨潤現象特に後者に於ける最大膨潤度を示す時の溶液の濃度が0.6〜0.8 Mol附近であるという結果を更に明瞭に裏書きするものと考えられる。即ちホツケ肉蛋白の水和力は塩類濃度0.6 Mol附近に於て最も大なる値を示すという事が出来る。

8 要　　　約

第2部の1項から7項迄の結果を要約すると大体以下の如くである。

(1) ホツケ肉の水溶性蛋白は全肉蛋白に対して28%でありその中にはGlobulin系蛋白が含まれている事が認められた。

ホツケ肉の塩類，酸及びアルカリに対する溶解度を種々の濃度に於て実験した。その結果塩類に対する溶解度は0.5 Nで略々恒量値に達した。又アルカリに対する溶解度は酸に対する溶解度が0.1 Mol以上に於ては減少を示すのに対して，1 Molに於ても殆ど減少を示さなかつた。これは酸は蛋白質を凝固せしめるのに対して，アルカリは蛋白に対して加水分解的に作用する為と考えられる。又H_2SO_4とHClとの溶解度の間には著しい差異が認められたが，これはH_2SO_4は蛋白に対して二塩基性酸として作用するのに対してHClは一塩基性酸として作用する為と思われる。

(2) S. B. に関する実験より，ホツケ肉水抽出液中にはMyosinを認める事が出来なかつた。しかしWeber溶液を用いた場合はその第1回目の抽出液中にのみ明瞭なS. B. 反応を認めた。

この S. B. 実験の結果より前項の水抽出液中の Globulin 系蛋白は Myosin ではなくて Globulin X と称されているものであろうと考えられる。

(3) 前の溶解度実験の結果に基づき，水，0.5N NaCl，0.025N NaOH を系統的に抽出液として使用し又$(NH_4)_2SO_4$を沈澱剤としてその½，⅔飽和と，更にCH_3COOHにてpHを調節する方法によつて，ホツケ肉より近藤の言う所の Myogen A, B, C, Myosin A, B, Myotelin I，II，III，を分別調製した。

(4) Myogen A，Myosin A，Myotelin I の窒素分布を検討した結果ヂアミノ酸態窒素とモノアミノ酸態窒素との比に於て著しい差異が認められ，Myogen A が最も大きな値を示し以下 Myosin A，Myotelin I の順であつた。

尚 Myogen A，Myosin A，Myotelin I の等電点を粘度法及び沈澱法に依つて求めた結果は夫々 pH 5.1〜5.2，5.25〜5.3，5.1〜5.4 であつた。

(5) ホツケ肉の吸水率は鮮度の低下と共に最初新鮮なものが示していた2段階性を次第に失つて行き，遂には全くその段階性は認められなくなつた。又その凝固温度に於ても鮮度の低下と共に次第に低下して行く

傾向が認められた。

尙その段階性は水溶性蛋白の熱凝固に於ては全く認められなかつたが，食塩可溶性蛋白の熱凝固の場合には明瞭な2段階性が認められた。又その熱凝固の割合は水溶性蛋白の場合は最大値約65%を示したのに対して食塩可溶性蛋白では最大値は約40%に過ぎなかつた。

これより考える時，ホツケ肉蛋白中には明かに熱凝固温度を異にする2群の蛋白群の存在が考えられるが，これ等の蛋白群は Myosin，Myogen に相当するものと推察される。

(6) ホツケ肉の膨潤度と pH との関係に於てはその膨潤度は等電点に於て最も低い値を示し等電点より酸性側，アルカリ性側に於ては何れも大きな値を示した。

又塩類 (KCl) の濃度を (0.6N) 一定にして pH を変化せしめた場合にはその膨潤度は等電点を界にして著しい差異を示し，等電点よりアルカリ性側に於ては極めて高い値を示し，酸性側に於ては急激な減少を示した。

更に各種塩類の種々の濃度の溶液に対するホツケ肉の膨潤度を検討した結果，その最大膨潤度を示す濃度は1価のイオンに於ては大体 0.6~0.8 Mol 附近であり，2価のイオンに於ては大体 0.1~0.2 Mol 附近である事が認められた。

尙電解質がコロイドを水和させる能力は陰イオンでは $SO_4^{--} > NO_3^- > I^- > Cl^- > CNS^-$ の順であり陽イオンでは $NH_4^+ > Na^+ > K^+ > Mg^{++} > Ca^{++}$ の順であつた。

(7) ホツケ肉の生，0.2，0.6，1.0，2.0 Mol の各濃度の NaCl 溶液に一昼夜浸漬したものを試料として水和現象を検討した結果，自由水の範囲に於ては 0.6 Mol の NaCl 溶液に浸漬したものが他のものに比して蛋白と水との結合力が最も大である事が認められた。この事は前項の溶解度及び膨潤現象に関する実験結果と一致した結果を示して居る様に思われる。

終に臨み本研究を遂行するに当り，終始御懇篤なる御指導を賜つた本学部谷川教授，秋場講師並びに研究室諸氏に対し深甚なる謝意を表する次第である。

文　献

1) 平野 (1943). 北水試旬報 (577), 8—10.
2) —— (1947). 北水試月報 4 (1), 10—21.
3) 北海道水産物検査所. 水産統計第1集.
4) 北海道立水産試験場 (1953). ホツケとその漁業.
5) 波多腰 (1932). 日化 **53**, 824.
6) 近藤・藤岡 (1932). 日農化 **12**, 1099.
7) 波多腰 (1933). 日化 **54**, 982.
8) 近藤・信濃 (1937). 日農化 **17**, 870.
9) 久保 (1953). 北大水産彙報 **3** (3), 197.
10) 谷川. 未発表.
11) Wedmeyer, J. K. (1931). *Chemie der mensch. Nahrungs u. Genussmittel.*
12) Wagner, O. (1935). *Angew. Chem.* **48**, 339—340.
13) 大島・板谷 (1934). 北大水産専門部彙報 **7**.
14) ——・—— (1938). 日農化 **14**, 507.
15) 富山・石川 (1938). 同　誌 **14**, 989.
16) 大谷・木村 (1935). 日水誌 **4** (2), 95.
17) Fuld & Lerison (1907). *Biochem. Z.* **6**, 475.
18) 松本・新井 (1952). 日本水産学会函館地方大会講演.
19) 波多腰 (1935). 日化 **56**, 221.

20） 岡田・多田（1953）．日水誌 **19**（3），178.
21） Haurowitz, F.（1950）. *Chemistry and biology of proteins.*
22） 岡田・多田（1954）．日水誌 **20**（3），224.
23） 水産庁調査研究所研究第一課．蛋白研究班研究報告（2）．研究月報 昭和28年度.
24） 近藤・秦（1941）．日農化 **17**，1095.
25） 高木（1948）．水産学雑誌 **53**（10），1.
26） 近藤・三原（1936）．日農化 **12**，145.
27） 大谷（1949）．水産化学.
28 a） 清水（1943）．日水誌 **12**（2），73.
28 b） ――（1943）．同 誌 **12**（3），103.
28 c） ――（1951）．同 誌 **17**（4），18.
29） Fürth, O.（1895）. *Arch. f. Exper. Pharm. u. Path.* **36**，?3.
30） Loeb, J.（1920）. *General Physiology* **3**，247.
31 a） Procter, E. C.（1914）. *J. Chem. Soc.* **121**，3830.
31 b） ――――――（1916）. *Ibid.* **109**，307.
32） Smith, E. L.（1921）. *J. Am. Chem. Soc.* **43**，1350.
33） Wilson, J. A.（1922）. *Ibid.* **44**，2633.
34） 野口・木崎（1951）．日水誌 **16**（12），26.
35） 岡田・多田（1953）．同 誌 **19**（3），28.
36） 谷川・小野寺（1953）．青森県水産資源調査報告 3号.
37） Tarr, H. L. A.（1942）. *J. Fish. Res. Bd. Canada* **5**，411.
38） Loeb, J.（1924）. *Proteins and theory of colloidal behavior.*
39） Lewis & Randall（1923）. *Thermodynamics.*
40） 東・糠沢（1948）．化学の研究 1．生化学編.

可溶性アルギン酸塩類の粘性について

小 黒 美 樹
（北海道大学水産学部海藻化学教室）

On the Viscosity of Soluble Alginate Solutions

Miki OGURO

Abstract

Alginic acid was prepared by Suzuki's method from the brown algae, *Laminaria angustata* KJELLM. Soluble alginates, *i. e.*, sodium alginate, potassium alginate and magnesium alginate were prepared from the acid.

In this paper, a study on the colloidal behaviors of these soluble alginate solutions were reported. In the present experiment, relation among concentrations, temperatures (25±0.02°C, 35±0.03°C, 45±0.05°C, 55±0.1°C) and reduced viscosity ($\eta sp/C$) were investigated.

Potassium alginate behaved like sodium alginate in the diluted solution. A notable increase of viscosity was not found in highly concentrated solution of potassium alginate at various temperatures.

The solubility of magnesium alginate in diluted solution was smaller than that of other alginates, but the salt behaved similarly to sodium salt in highly concentrated solution.

The curve of reduced viscosity of magnesium alginate in highly concentrated solution was like to that of sodium alginate. That fact would be considered as due to the development of the gel structure in magnesium salt.

In a gel domain, log $\eta sp/C$-C curve is rectilinear, where $\eta sp/C$ is exponential function of concentration, and the gradient an exponential function of temperature.

Consequently, the exponential equation was presented as follows:

$$\log \eta sp/C = \log[\eta] + C\cdot[K_1 - K_2 t]$$

Where, C means concentration, and t is temperature.

$[\eta]$, K_1 and K_2 are given as constants.

緒 言

高分子電解質溶液の粘性は，高分子電解質の膠質学的及び物理化学的挙動を研究するに当つて，その分子或は粒子の分散状態を示す最も重要な要素の一つとされている。

天然産高分子電解質の一つであるアルギンの粘性については，高橋[1]，清山[2]，遠藤[3]及び当教室加藤助教授[4]等により研究がなされているが，其の水溶液の粘性は等極性高分子の粘度曲線とは趣を異にし，一般の高分子電解質溶液にみられる如く，其の粘度曲線に於いて異状性が認められることは周知の如くである。即ち稀薄溶液の粘性の異状性はアルギンの分子の解離及び水和が，濃度の変化により急激に変移するために見られるものであつて，限界濃度よりも高濃度に於ける粘性の増大は，所謂巨大分子因子による構造粘性の発達によるものとされている。

このように，濃度と粘性の関係についてかなり知られているが，測定温度の相違によつてアルギン分子の水和や構造粘性が影響を受ける筈と考えられるので，著者は濃度及び測定温度を変化せしめてアルギン酸塩

水溶液の粘性挙動を研究した。尙アルギン酸可溶性塩類の粘性に関する研究は，主としてナトリウム塩に限られているので，カリウム塩，マグネシウム塩についても同様の研究を行つて，これら3種の塩類の粘性挙動を比較した。その結果，アルギン酸可溶性塩類の粘性と濃度及び測定温度との間に関係式を見出したのでこゝに報告する次第である。

本研究の遂行に当り，その間終始懇篤なる御指導と御鞭撻を賜つた鈴木舜教授及び加藤健司助教授に対し茲に謹んで感謝の意を表する。尙数式の取扱いについては，本学部機械学教室小林喜一郎教授に御教示を仰いだ。茲に深謝する次第である。

実験の部

I 試料

供試アルギンは充分留意して同一方法によつて調製しても，重合度の等しいものを得ることは至難であるので，著者は同一のアルギン酸から各種塩類について，次の如くにして調製した。

1. アルギン酸の抽出及び精製

アルギン酸の調製にあたつて，純良で操作が容易である鈴木法[5]に依つた。試料として幅1cmに切断した北海道日高産一等検三石昆布（乾燥昆布）1kgに15lの水を加え約30分間煮沸して水溶性成分を除去し，よく水洗し原藻に5％塩化カルシウム溶液15l加えて30分間煮沸した。この際原藻が硬化し，遊離のアルギン酸はその大部分がアルギン酸カルシウムとなり，且つ色素層は固定される。次いで充分水洗した後，藻体に10％塩化ナトリウム溶液15lを加えて30分間煮沸する。この際藻体内のアルギン酸の一部が，イオン交換によつて溶出するため藻体は著しく膨潤する。しかし，色素層は固定されたまゝ溶出してこない。次いで100gの無水炭酸ナトリウムを溶液に添加して，1昼夜放置してアルギン酸ナトリウムとして抽出した。斯くして得た抽出液は，色素層，繊維質の溶解が殆んどないので濾過も容易で着色も少く，活性炭を用いて精製をくりかえすことによつて容易に無色のアルギン酸ナトリウム水溶液が得られる。

斯くして得たるアルギン酸ナトリウム溶液に塩酸（1：2）を加えpHを1.2以下とする時アルギン酸が凝析する。これを50°C乃至55°Cの温湯でCl^-の反応の消失する迄洗滌し，このアルギン酸に10％苛性ソーダ溶液を加えて中和溶解せしめた後，更に塩酸でアルギン酸を凝析させることを反覆して得たるアルギン酸を絹布で濾し，エチルアルコール及びエーテルにて脱水，脱アルコールを行い，真空乾燥器中で減圧乾燥した。アルギン酸の収量は155gであつた。

2. アルギン酸塩類の調製

i　アルギン酸ソーダ

精製したアルギン酸40gを水2l中に膨潤させた後，10％苛性ソーダ溶液を注加してpH7になる様に溶解せしめ，パルプ層にて数回に亘り濾過し，等量のエタノール中に注入してアルギン酸ソーダを析出せしめ，エタノール，エーテルにて脱水，脱アルコールを行い，真空乾燥器中にて減圧乾燥した。収量35gであつた。

ii　アルギン酸カリウム

精製せるアルギン酸40gを水2l中に膨潤させ，10％苛性カリウム溶液をpH7になる迄注加して溶解させ5乃至6回パルプ層にて濾過し，等量のエタノール中に注入してアルギン酸カリウムを析出せしめ，エタノール及びエーテルにて脱水，脱アルコールを行い，真空乾燥器中にて減圧乾燥した。収量30gであつた。

iii　アルギン酸マグネシウム

40gの精製せるアルギン酸を水2l中に膨潤せしめた後，水酸化マグネシウムの過剰を加えてアルギン酸を溶解させ，数回パルプ層を濾し，水酸化マグネシウムを除き等量のエタノール中に注入してアルギン酸マグネシウムを析出せしめ，エタノールにて脱水，エーテルにて脱アルコールを行い，真空乾燥器中にて減圧乾燥した。収量35gであつた。

各塩類について，水分及びMg，K，Naを定量した。その結果は第1表の通りである。

実験に際しては第1表に示したアルギンに蒸溜水を加えて，24時間放置し充分溶解させて供試液とした。

Table 1.

Sodium alginate;	Moisture	12.35 %
	Na (obs.)	11.26 %
	Na (calc. $C_6H_7O_6Na$)	11.61 %
Potassium alginate;	Moisture	17.76 %
	K (obs.)	17.58 %
	K (calc. $C_6H_7O_6K$)	18.25 %
Magnesium alginate;	Moisture	12.38 %
	Mg (obs.)	5.17 %
	Mg (calc. $C_6H_7O_6½Mg$)	6.49 %

II 測定方法

粘度は，各塩類について夫々温度25±0.02°C，35±0.03°C，45±0.05°C，55±0.1°C に於て，Ostwald 型粘度計を用い毛管口径の異なるもの3本を組合せ，落下秒数30 乃至 100秒前後で測定した。

実験結果及び考察

1. 濃度による粘性の変化

濃度による粘性の変化を知るために 25°C に於て測定した粘度を第2表に示した。図示すれば第1図の通りである。第1図から各種アルギン塩類

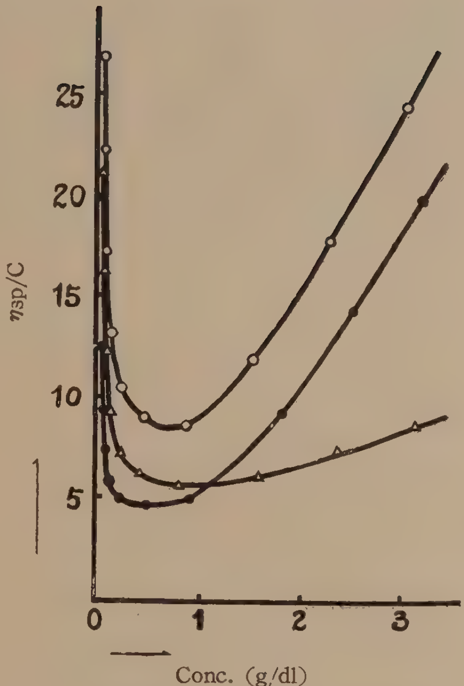


Fig. 1. Viscosity of alginate solutions at 25°C
—○——○— Na-alginate
—△——△— K-alginate
—●——●— Mg-alginate

Table 2. Viscosity of alginate solutions at 25 °C

Na-alginate solution C (g/dl)	η_{sp}	η_{sp}/C	K-alginate solution C (g/dl)	η_{sp}	η_{sp}/C	Mg-alginate solution C (g/dl)	η_{sp}	η_{sp}/C
0.0118	0.3169	26.86	0.0122	0.2582	21.16	0.0120	0.1500	12.50
0.0236	0.5229	22.16	0.0244	0.3987	16.34	0.0210	0.1987	9.46_1
0.0472	0.8105	17.17	0.0488	0.5980	12.25	0.0433	0.3228	7.45_5
0.0944	1.2353	13.08	0.0976	0.9020	9.24_2	0.1065	0.6272	5.88_9
0.1887	1.9706	10.44	0.1952	1.4085	7.21_6	0.2020	1.0067	4.98_4
0.3773	3.4435	9.12_7	0.3904	2.4277	6.21_8	0.4646	2.1865	4.70_6
0.7545	6.3688	8.44_1	0.7808	4.5146	5.78_2	0.8891	4.4109	4.96_1
1.5090	17.84_1	11.82	1.5615	9.8350	6.29_8	1.7936	16.52_3	9.21_2
2.2635	38.89_3	17.18	2.3423	17.61_9	7.52_2	2.4771	35.40_2	14.29
3.1080	73.93_7	24.49	3.1230	27.40_6	8.77_6	3.1746	63.33_9	19.95

溶液の η_{sp}/C の極小点を見れば，アルギン酸ソーダ溶液に於いては 0.70 (g/dl)，アルギン酸カリウム溶液 0.75 (g/dl)，アルギン酸マグネシウム溶液0.40 (g/dl) である。Staudinger[6] はこの η_{sp}/C の極小点を境として，所謂ゾル領域とゲル領域とに分けている。

分子形状が解離性に大きな役割をなすゾル領域に於いてアルギン酸マグネシウム溶液は，他のアルギン酸ソーダ溶液，アルギン酸カリウム溶液に比較して η_{sp}/C の値が低い。これはナトリウム，カリウム塩に較べて解離度が小さい為であろうと考えられる。構造粘性の発達しているゲル領域に於いては各塩類の $\log\eta_{sp}/C$ と濃度Cとの関係は，第2図に示した如く略々直線となるので，次式が成立すると思われる。

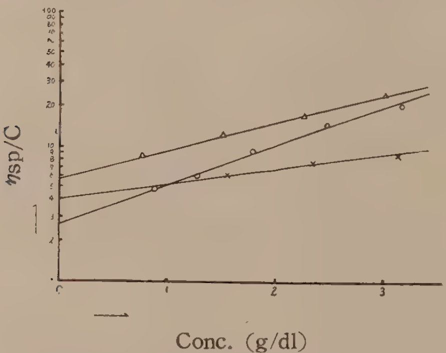


Fig. 2. Relation between $\eta sp/C$ and concentration at 25°C
—△——△— Na-alginate
—×——×— K-alginate
—○——○— Mg-alginate

$$\eta_{sp}/C = [\eta]e^{b\cdot C} \qquad (1)$$

C: 濃度　b: 濃度勾配　[η]:C→0に於ける η_{sp}/C 値

各塩類の [η] は，アルギン酸ソーダ溶液 5.70，アルギン酸カリウム溶液4.00，アルギン酸マグネシウム溶液2.68である。

(1) 式を用いて各塩類の b，即ち濃度勾配を第2図から求めると，第3表の如くなる。即ち第2図及び第3表からゲル領域に於けるアルギン酸マグネシウム溶液の η_{sp}/C は濃度が高くなるに従つて直線的に増加し，その粘性の濃度勾配は他の塩類に比べて著しく大きい。次いでアルギン酸ソーダ溶液，アルギン酸カリウム溶液の順となる。ゲル領域に於いて斯かる差

Table 3. The gradient value (b) in highly concentrated alginate solutions at 25°C; $\eta sp/C = [\eta]e^{b\cdot c}$

Na-alginate	0.486$_0$
K-alginate	0.259$_0$
Mg-alginate	0.670$_0$

Table 4. Viscosity of Na-alginate solution at various temperatures

C (g/dl)	25°C		35°C		C (g/dl)	45°C		55°C	
	η_{sp}	η_{sp}/C	η_{sp}	η_{sp}/C		η_{sp}	η_{sp}/C	η_{sp}	η_{sp}/C
0.0118	0.3169	26.86	0.2981	25.26	0.0133	0.3229	24.29	0.3163	23.78
0.0236	0.5229	22.16	0.4942	20.94	0.0267	0.5067	18.98	0.4541	17.01
0.0472	0.8105	17.17	0.7297	15.46	0.0534	0.7578	14.19	0.6888	12.90
0.0944	1.2353	13.08	1.1583	12.27	0.1068	1.1614	10.88	1.0774	10.03
0.1887	1.9706	10.44	1.8532	9.82$_1$	0.2138	1.9465	9.10$_4$	1.7602	8.23$_3$
0.3773	3.4435	9.12$_7$	3.2278	8.55$_5$	0.4276	3.4394	8.04$_4$	3.1633	7.39$_8$
0.7545	6.3688	8.44$_1$	6.1869	8.20$_0$	0.8552	6.7901	7.93$_9$	6.3208	7.39$_1$
1.5090	17.84$_1$	11.82	17.03$_1$	11.29	1.7103	19.11$_8$	11.18	16.54$_0$	9.67$_1$
2.2635	38.89$_3$	17.18	34.90$_3$	15.42	2.5655	39.55$_0$	15.42	32.74$_1$	12.76
3.0180	73.93$_7$	24.49	60.19$_9$	19.95	3.4206	70.26$_3$	20.04	54.50$_0$	15.93

が生ずることは，構造粘性の相違によるものと考えられる。特にアルギン酸マグネシウム溶液が大きい値を示すのは，マグネシウムが2価の金属であるためのゲル構造の発達の著しいことを示すものと考えられる。

2． 測定温度による粘性の変化

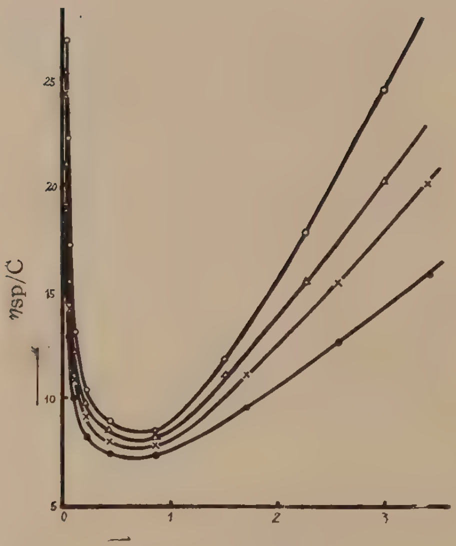
第4表，第5表，第6表は測定温度を異にした場合のη_{sp}/Cの測定値を示した。これを図示すれば第3図，

Table 5. Viscosity of K-alginate solution at various temperatures

C (g/dl)	25°C		35°C		C (g/dl)	45°C		55°C	
	η_{sp}	η_{sp}/C	η_{sp}	η_{sp}/C		η_{sp}	η_{sp}/C	η_{sp}	η_{sp}/C
0.0122	0.2582	21.16	0.2401	19.68	0.0125	0.1749	13.99	0.1685	13.48
0.0244	0.3987	16.34	0.3166	12.98	0.0251	0.3094	12.33	0.2755	10.98
0.0488	0.5980	12.25	0.5366	10.99	0.0502	0.4709	9.38_{1}	0.4388	8.74_{1}
0.0976	0.9020	9.24_{2}	0.8340	8.54_{5}	0.1004	0.7847	7.81_{6}	0.7245	7.21_{6}
0.1952	1.4085	7.21_{6}	1.3002	6.66_{1}	0.2009	1.2646	6.29_{5}	1.1985	5.96_{6}
0.3904	2.4277	6.21_{8}	2.1892	5.60_{7}	0.4018	2.1479	5.34_{6}	2.0102	5.00_{3}
0.7808	4.5146	5.78_{2}	4.1081	5.26_{1}	0.8037	3.9792	4.95_{1}	3.7422	4.65_{5}
1.5615	9.8350	6.29_{3}	8.5391	5.46_{9}	1.6074	8.2845	5.15_{4}	7.6038	4.73_{1}
2.3423	17.61_{9}	7.52_{2}	15.25_{4}	6.51_{3}	2.4110	14.28_{2}	5.92_{4}	12.83_{8}	5.32_{0}
3.1230	27.40_{8}	8.77_{6}	23.99_{8}	7.68_{5}	3.2148	22.51_{1}	7.00_{2}	19.65_{4}	6.11_{4}

Table 6. Viscosity of Mg-alginate solution at various temperatures

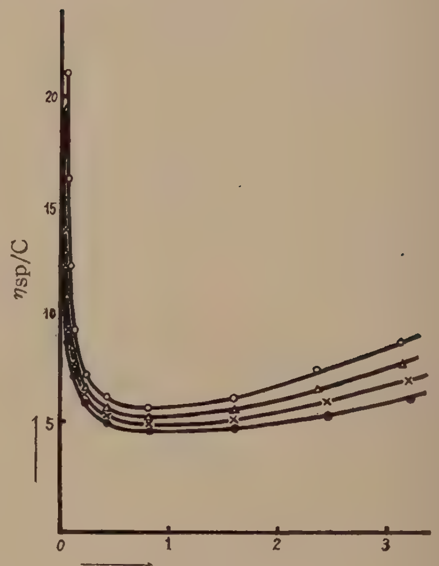
C (g/dl)	25°C		C (g/dl)	45°C		C (g/dl)	35°C		55°C	
	η_{sp}	η_{sp}/C		η_{sp}	η_{sp}/C		η_{sp}	η_{sp}/C	η_{sp}	η_{sp}/C
0.0120	0.1500	12.50	0.0126	0.1191	9.45_{4}	0.0124	0.1274	10.27	0.1149	9.26_{7}
0.0210	0.1987	9.46_{1}	0.0251	0.1839	7.32_{8}	0.0248	0.2085	8.40_{7}	0.1786	7.20_{2}
0.0433	0.3228	7.45_{5}	0.0502	0.2925	5.82_{7}	0.0496	0.3408	6.87_{1}	0.2857	5.76_{0}
0.1065	0.6272	5.88_{9}	0.1004	0.4664	4.64_{5}	0.0992	0.5367	5.41_{0}	0.4294	4.32_{1}
0.2020	1.0067	4.98_{4}	0.2007	0.8048	4.01_{0}	0.1984	0.9073	4.57_{3}	0.7773	3.91_{8}
0.4646	2.1865	4.70_{6}	0.4015	0.4843	3.69_{6}	0.3968	1.6950	4.27_{2}	1.3954	3.51_{8}
0.8891	4.4109	4.96_{1}	0.8030	3.2251	4.01_{6}	0.7937	3.4003	4.28_{4}	3.0233	3.80_{9}
1.7936	16.52_{3}	9.21_{2}	1.6059	9.6546	6.01_{2}	1.5873	10.82_{0}	6.81_{7}	9.0605	5.70_{8}
2.4771	35.40_{2}	14.29	2.4088	21.74_{0}	9.02_{5}	2.3809	27.38_{3}	11.50	20.98_{2}	8.81_{3}
3.1746	63.33_{9}	19.95	3.2118	43.63_{3}	13.59	3.1746	52.19_{9}	16.44	39.03_{5}	12.30



Conc. (g/dl)

Fig. 3. Viscosity of Na-laginate solution at the various temperatures

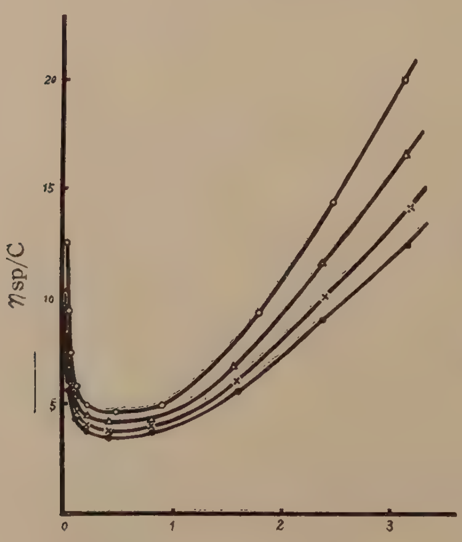
—○——○— at 25 °C —△——△— at 35 °C
—×——×— at 45 °C —●——●— at 55 °C



Conc. (g/dl)

Fig. 4. Viscosity of K-alginate solution at the various temperatures

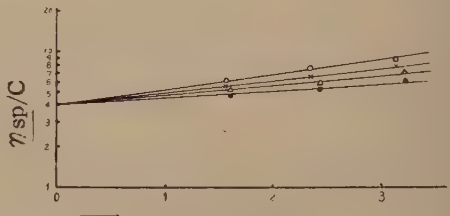
—○——○— at 25 °C
—△——△— at 35 °C
—×——×— at 45 °C
—●——●— at 55 °C



Conc. (g/dl)

Fig. 5. Viscosity of Mg-alginate solution at the various temperatures

—○——○— at 25 °C —△——△— at 35 °C
—×——×— at 45 °C —●——●— at 55 °C



Conc. (g/dl)

Fig. 6. Relation between ηsp/C and concentration of Na-alginate solution at various temperatures

第4図及び第5図の如くである。 logη_{sp}/C と濃度C,logη_{sp}/Cと温度 t との関係をゲル領域について図示すれば,第6図,第7図, 第8図及び第9図の如くである。第3図乃至第9図より明かな様に一般に高温になるに従つて η_{sp}/C の値が略々直線的に減少している。第9図に明かなる如く一般に高濃度に於

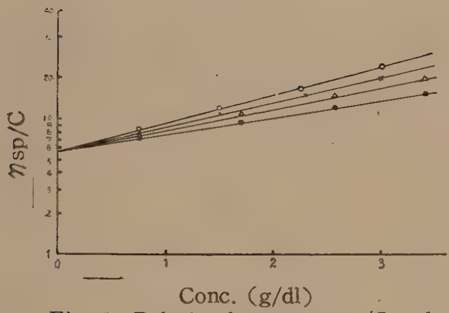


Fig. 7. Relation between η_{sp}/C and concentration of K-alginate solution at various temperatures

—○——○— at 25 °C
—×——×— at 35 °C
—△——△— at 45 °C
—●——●— at 55 °C

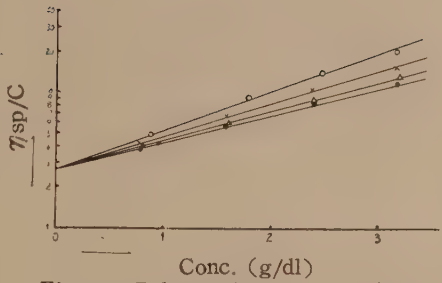


Fig. 8. Relation between η_{sp}/C and concentration of Mg-alginate solution at various temperatures

—○——○— at 25 °C
—×——×— at 35 °C
—△——△— at 45 °C
—●——●— at 55 °C

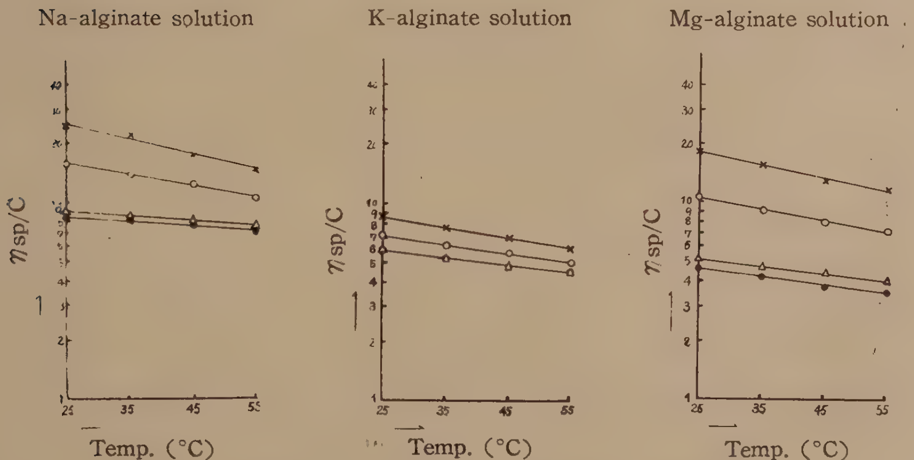


Fig. 9. Relation between η_{sp}/C and various temperatures

—×——×— 3 % solutions
—○——○— 2 % solutions
—△——△— 1 % solutions
—●——●— 0.5% solutions

ける温度と$\log\eta_{sp}/C$の勾配は，限界濃度のそれよりも大きく，限界濃度に近づくに従つて温度の影響は小さい。又第6図，第7図及び第8図より明かなる如く $\log\eta_{sp}/C$ と濃度Cとの関係が略々直線になることから(1)式が成立しゲル領域より求められた $C\rightarrow0$，即ち〔η〕は，孰れの塩類も測定温度を異にした場合に於いて同一点に収斂し，従つて25°C乃至55°Cの範囲内に於いては測定温度の異なる場合も〔η〕の変化はみとめられない。即ちこの範囲内の温度変化によつては分子量の変化はないものと考えられる。

上に記した如く，(1)式が成立することが考えられたので各塩類に於ける勾配を第6図乃至第8図から求めた結果は，第7表に示す通りである。

Table 7. The gradient value (b) of alginate solutions in highly concentrated solution at various temperatures; $\eta_{sp}/C = [\eta] e^{b \cdot c}$

Temp. (°C)	Na-alginate	K-alginate	Mg-alginate
25	0.4860	0.2590	0.6700
35	0.4234	0.2095	0.5719
45	0.3681	0.1669	0.5107
55	0.2924	0.1151	0.4676

第7表の各温度に於ける濃度勾配，即ちbを用いて(1)式から計算値を求め実測値と比較した。その結果は，第8表に示した通りで，ほとんど一致している事がわかつた。従つて $\eta_{sp}/C = [\eta] e^{b \cdot C}$ が成立する。次に第7表を図示すれば，第10図の如くであつて直線関係であるので次式が成立する。

$$b = P e^{-q \cdot t} \quad (2)$$

P, q: 恒数　　t: 温度

Table 8. η_{sp}/C calculated and experimented in highly concentrated solution at various temperatures

1. Na-alginate solution

C (g/dl)	25 °C		35 °C		C (g/dl)	45 °C		55 °C	
	Calc. (1)	Obs.	Calc. (1)	Obs.		Calc. (1)	Obs.	Calc. (1)	Obs.
0.7545	8.225	8.441	7.847	8.200	0.8552	7.808	7.939	7.319	7.391
1.5090	11.86	11.82	10.79	11.29	1.7103	10.70	11.18	9.393	9.671
2.2635	17.12	17.18	14.87	15.42	2.5655	14.66	15.42	12.07	12.76
3.0180	24.72	24.49	20.46	19.95	3.4206	20.06	20.04	15.50	15.93

2. K-alginate solution

C (g/dl)	25 °C		35 °C		C (g/dl)	45 °C		55 °C	
	Calc. (1)	Obs.	Calc. (1)	Obs.		Calc. (1)	Obs.	Calc. (1)	Obs.
0.7808	4.901	5.782	4.708	5.261	0.8037	4.572	4.951	4.384	4.656
1.5615	5.598	6.298	5.548	5.469	1.6074	5.220	5.154	4.812	4.731
2.3423	7.336	7.522	6.816	6.513	2.4110	6.080	5.924	5.280	5.325
3.1230	8.980	8.776	7.692	7.685	3.2148	6.840	7.002	6.788	6.114

3. Mg-alginate solution

C (g/dl)	25 °C		C (g/dl)	35 °C		55 °C		C (g/dl)	45 °C	
	Calc. (1)	Obs.		Calc. (1)	Obs.	Calc. (1)	Obs.		Calc. (1)	Obs.
0.8891	4.862	4.961	0.7936	4.218	4.284	3.883	3.809	0.8030	4.036	4.016
1.7936	8.911	9.212	1.5873	6.641	6.284	5.628	5.708	1.6059	6.086	6.012
2.4771	14.09	14.29	2.3809	10.46	11.50	8.161	8.813	2.4088	9.171	9.025
3.1746	22.48	19.95	3.1746	16.47	16.44	11.83	12.30	3.2118	13.82	13.59

Calc. (1): Value calculated by $\eta_{sp}/C = [\eta] e^{b \cdot c}$

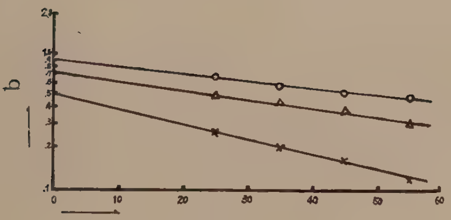


Fig. 10. Relation between b and various temperatures
—△——△— Na-alginnate
—×——×— K-alginate
—○——○— Mg-alginate

Table 9. The gradient (q) of alginate solutions in the exponential equation; $b=Pe^{-q \cdot t}$

Na-alginate	0.015_6
K-alginate	0.025_9
Mg-alginate	0.012_4

第10図から求められた各塩類のPは，アルギン酸ソーダ溶液 0.732，アルギン酸カリウム溶液0.501， アルギン酸マグネシウム溶液0.892であり，上の(2)式を用いてqを求めると，第9表の如くである。第9表の各塩類のqを用いて(2)式から計算したbと，(1)式から求めたbとを比較した。

その結果は第10表に示した通りで，ほとんど一致している。

Table 10. The gradient b at various temperatures obtained from the exponential equations; $\eta_{sp}/C=[\eta]e^{b \cdot c}$ and from the $b=Pe^{-q \cdot t}$

Temp. (°C)	Na-alginate		K-alginate		Mg-alginate	
	Calc.(1)	Calc.(2)	Calc.(1)	Calc.(2)	Calc.(1)	Calc.(2)
25	0.486_0	0.493_4	0.259_0	0.260_8	0.670_6	0.652_4
35	0.423_4	0.422_1	0.209_5	0.201_1	0.571_9	0.575_9
45	0.368_1	0.360_8	0.166_9	0.155_0	0.510_7	0.508_7
55	0.292_4	0.308_5	0.115_1	0.119_5	0.467_6	0.449_2

Calc. (1) : Value calculated by $\eta_{sp}/C=[\eta]e^{b \cdot c}$
Calc. (2) : Value calculated by $b=Pe^{-q \cdot t}$

第6図，第7図，第8図及び第10図よりゲル領域に於ける η_{sp}/C は濃度Cの指数函数であり，その濃度勾配は温度の指数函数である。当教室加藤助教授がのべている如く，アルギン溶液の粘性挙動には水和量の変移が大きく反映すると考えられるので，高濃度となるに従つて，温度とともに溶媒和した分子の熱運動エネルギーが溶媒和のエネルギーに比して大きくなるため溶媒和した分子は，アルギン分子から離れ易くなり，その結果，アルギン分子の容積は見掛上減少するものと考えられる。第9表よりその傾向は，アルギン酸カリウム溶液が最も大きく，従つてカリウム塩における水和水の大部分は，その結合のエネルギーが比較的小さいものと思われ，ソーダ塩はカリウム塩に比べてやゝ大きい。

アルギン酸マグネシウム溶液が，アルギン酸ソーダ溶液やアルギン酸カリウム溶液より小さい勾配を示すことは，アルギン酸マグネシウム溶液に於ける立体構造の発達に起因するものではないかと考えられる。

以上述べたことから，同一重合度のアルギン酸より調製した各塩類の測定温度を異にするゲル領域の η_{sp}/Cは，次式でもつて求めることが出来る。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] e^{C \cdot P e^{-q \cdot t}} \qquad (3)$$

$[\eta]$, P, q：恒数　　C：　濃度　　　t：　温度

（3）式を簡単にし，且つ近似的数値を得る為に第７表を図示したのが第11図である。第11図で判るように上式は実験した範囲即ち25°C乃至55°Cに於ては，殆んど直線関係を示すと思われるので近似式として，次の直線方程式を仮定した。

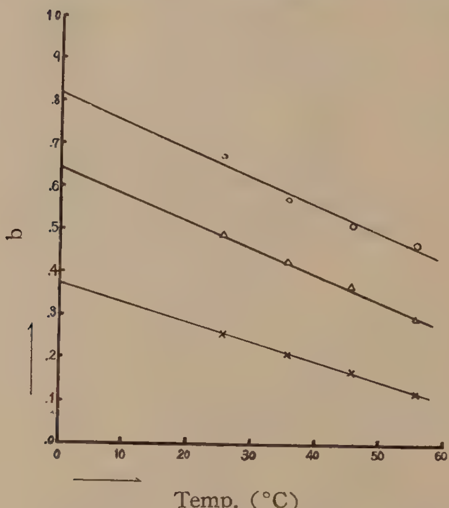


Fig. 11.　Relation between b and temperatures
—△——△— Na-alginate
—×——×— K-alginate
—○——○— Mg-alginate

$$b = K_1 - K_2 t \qquad (4)$$

但し　K_1，K_2：　恒数

(4)式と(2)式から(5)式が得られる。

即ち

$$K_1 - K_2 t \fallingdotseq P e^{-q \cdot t} \qquad (5)$$

第11図より(4)式を用いて，K_1，K_2を求めると，アルギン酸ソーダ溶液　$K_1 = 0.645$，$K_2 = 0.65 \times 10^{-2}$，

アルギン酸カリウム溶液　$K_1 = 0.375$，$K_2 = 0.47 \times 10^{-2}$，アルギン酸マグネシウム溶液　$K_1 = 0.817$，$K_2 = 0.67 \times 10^{-2}$となる。

従つて，(5)式を(3)式に代入すると(6)式を得る。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] e^{C \cdot [K_1 - K_2 t]} \qquad (6)$$

両辺の対数をとると

$$\log \eta_{sp}/C = \log [\eta] + C \cdot [K_1 - K_2 t] \qquad (7)$$

となる。

(7)式を用いて，ゲル領域に於けるη_{sp}/Cの値を計算し，（3）式から求められた値及び実測値と比較したのが第11表である。即ち（3）式或は（7）式を用いても略々実測値と同一の値を得ることが出来る。

従つて，ゲル領域に於ける各塩類の濃度及び測定温度（25°C乃至55°C）を異にした場合の η_{sp}/C は(7)式によつて，近似的に求め得ることが判つた。

総　　　括

1.　同一重合度のアルギン酸より夫々ナトリウム，カリウム，マグネシウム等の塩類を調製し，それらの塩類について，測定温度（25±0.02°C，35±0.03°C，45±0.05°C，55±0.1°C）を異にする場合の粘度を測定した。

2.　濃度による粘性の変化は，ゾル領域に於て，マグネシウム塩は，カリウム及びナトリウム塩に較べて η_{sp}/C の値が低い。これはゾル領域に於けるマグネシウム塩は解離度が小さい為であると考えられる。ゲル領域に於ては，直線的に η_{sp}/C は増加し，マグネシウム塩は，ナトリウム塩と同じような傾向を示したが，カリウム塩は，マグネシウム塩，ナトリウム塩に較べて η_{sp}/C の値は低く別な傾向を示した。此の現象は夫々の塩類の構造粘性の相違に基づくものと考えられる。

3.　測定温度による粘性は，ゲル領域に於ては高温になるに従つて η_{sp}/C の値が直線的に減少しており，温度による影響が大きいことが認められる。

4.　〔η〕は，孰れの塩類に於ても測定温度が異つても同一点に収斂することが認められた。このことから

Table 11. η_{sp}/C obtained from the exponential equations, $\eta_{sp}/C=[\eta]e^{C\cdot Pe^{-q\cdot t}}$, $\eta_{sp}/C=[\eta]e^{C\cdot[K_1-K_2t]}$

1. Na-alginate solution

C (g/dl)	25 °C			35 °C			C (g/dl)	45 °C			55 °C		
	Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.	Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.		Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.	Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.
0.7545	8.22_5	8.20_3	8.44_1	7.84_7	7.81_0	8.20_0	0.8552	7.80_8	7.43_7	7.93_9	7.31_9	7.28_9	7.39_1
1.5090	11.86	11.81	11.82	10.79	10.70	11.29	1.7103	10.70	10.42	11.18	9.39_8	9.32_0	9.67_1
2.2635	17.12	16.99	17.18	14.87	14.66	15.42	2.5655	14.66	14.08	15.42	12.07	11.92	12.76
3.0180	24.72	24.45	24.49	20.46	20.09	19.95	3.4206	20.06	19.03	20.04	15.50	15.24	15.93

2. K-alginate solution

C (g/dl)	25 °C			35 °C			C (g/dl)	45 °C			55 °C		
	Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.	Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.		Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.	Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.
0.7808	4.90_1	4.89_1	5.78_2	4.70_8	4.71_5	5.26_1	0.8037	4.57_2	4.56_2	4.95_1	4.38_4	4.39_3	4.65_6
1.5615	5.59_8	5.98_0	6.29_8	5.54_8	5.55_7	5.46_9	1.6074	5.22_0	5.20_2	5.15_4	4.81_2	4.82_4	4.73_1
2.3423	7.33_6	7.32_6	7.52_2	6.81_6	6.54_9	6.51_3	2.4110	6.08_0	5.93_3	5.92_4	5.28_0	5.29_7	5.32_5
3.1230	8.98_0	8.93_9	8.77_6	7.69_2	7.71_9	7.68_5	3.2148	6.84_0	6.76_6	7.00_2	6.78_8	5.81_7	6.11_4

3. Mg alginate solution

C (g/dl)	25 °C			C (g/dl)	35 °C			55 °C			C (g/dl)	45 °C		
	Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.		Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.	Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.		Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.
0.8891	4.86_2	4.77_4	4.96_1	0.7936	4.21_8	4.25_5	4.28_4	3.88_3	3.46_2	3.80_9	0.8030	4.03_6	4.05_4	4.01_6
1.7936	8.91_1	8.59_2	9.21_2	1.5873	6.64_1	6.75_6	6.28_4	5.62_8	5.46_2	5.70_8	1.6059	6.08_6	6.13_3	6.01_2
2.4771	14.09	13.39	14.29	2.3809	10.46	10.73	11.50	8.16_1	7.79_6	8.81_3	2.4088	9.17_1	9.27_7	9.02_5
3.1746	22.48	21.07	19.95	3.1746	16.47	17.03	16.44	11.83	11.13	12.30	3.2118	13.82	14.03	13.59

Calc. (3) : Value calculated by $\eta_{sp}/C=[\eta]e^{C\cdot Pe^{-q\cdot t}}$

Calc. (7) : Value calculated by $\log\eta_{sp}/C=\log[\eta]+C\cdot(K_1-K_2t)$

25°C乃至55°Cに於ては，測定温度の相違によつて分子量の変化はないものと考えられる。

5. ゲル領域に於ては，η_{sp}/C は濃度Cの指数函数であり，その濃度勾配は温度の指数函数であることが判つた。従つて高濃度となるに従つて，温度とともに溶媒和した分子はアルギン分子から離れ易くなるものと考えられる。就中アルギン酸カリウム溶液は他の塩類に較べてqの値が大きく，従つてその結合エネルギーが最も小さいものと思われる。

6. ゲル領域に於ける粘性の濃度及び測定温度（25°C乃至55°C）による変化は，次式によつて近似的に求められるものと考えられる。

$$\log\eta_{sp}/C = \log[\eta] + C\cdot[K_1 - K_2 t]$$

$[\eta]$：C→0 に於ける η_{sp}/C 値

C：濃度 g/dl

K_1，K_2：夫々の塩に特有な恒数

t： 温度（°C）

文　　献

1) 高橋（1946）．海藻工業．東京．

2) 清山（1951）．工化 **52**， 300．

3) 遠藤（1952）．日化 **72**， 968．

4) 加藤（1953）．北大水産彙報 **4**，76．

5) 鈴木（1953）．同誌 **4**，96．

6) Staudinger著．吉岡甲子郎訳（1946）．有機膠質化学．東洋書館．

ホッケ肉の腐敗に関する研究

第1報　ホッケ肉の腐敗速度並びに製品原料としての鮮度限界に関する研究

谷川英一・川南不止夫・八木忠夫
（北海道大学水産学部水産食品製造学教室）

Studies on the Decomposition of Atka Mackerel (*Pleurogrammus azonus*, "Hokke" in Japanese) Meat

I. On the velocity of bacterial decomposition of Atka mackerel meat and the limit of freshness of the meat as the raw material

Eiichi TANIKAWA, Fujio KAWAMINAMI and Tadao YAGI

Abstract

The authors have observed the decomposed and spoiled looks of the raw meat, the boiled meat and the roasted meat of Atka mackerel which were stored aerobically. The velocity of bacterial decomposition of raw meat which was stored at various temperatures was also estimated, and the relationship between the storing temperatures and the maximum time of storing of Atka mackerel meat was discussed.

The results obtained are summarized as follows.

(1) The method of detecting the freshness of Atka mackerel meat by estimating the volatile base nitrogen or by $HgCl_2$-reaction (Amano's method) is suitable agreeing with the observation by organoleptic test.

(2) The boiled or roasted meat of Atka mackerel meat required longer time to the beginning of the bacterial decomposition than the raw meat; however, if the decomposition of the boiled or roasted meat once begins, the velocity of the decomposition is comparatively faster than that of the raw meat.

(3) The value of temperature coefficient, "Q_{10}", of raw Atka mackerel meat is 3.5 below 25°C and is 1.5 above 25°C.

(4) The relationships between the storing temperature (θ°C) and the maximum time (t_θ) of storing of Atka mackerel meat as for the raw material for the various goods on open market are as follows.

below 25°C ························ $\log t_\theta = 2.17 - 0.049\theta$

above 25°C ························ $\log t_\theta = 1.22 - 0.014\theta$

From those values, the authors have prepared a functional scale.

北海道海域において多獲されるホッケは，戦後における蛋白給源として一般家庭において広く食用に供せられ，鮮魚，冷凍魚，塩魚，或は乾魚としての利用価値が大となつている。このホッケ肉加工上，種々の工程において剝皮，肉崩れ，脱落等が屢々経験され，この点多少なりと他魚種とは異なつた性質を有するものと考えられて居り，又食中毒惹起の事例も屢々あり，「塩ホッケはあたらぬが，生ホッケはあたる」とさえ云われている。生ホッケによる中毒症状は嘔吐，胃腸障害である。

ホッケ肉の化学的研究に関しては従来，その研究成果が少なく，著者等の研究室においてホッケ肉の綜合研究を行うため，藤井[1]はホッケ肉に関する季節的成分変化，栄養的価値，蛋白化学的性質等の研究を行な

つているが，特に食中毒関係或は鮮度保持関係の研究を行うことの要を感じ，ここに本研究を進めることとした。本研究においてはホッケ肉の鮮度鑑定の吟味として，鮮肉をそのまま好気的並びに嫌気的に腐敗せしめ，或は焙焼肉，煮熟肉として好気的に放置して腐敗過程中における各種形態の窒素量その他の変化を観察し，併せて各温度における製品原料としてのホッケ肉の最大許容放置時間等について検討した。

実　験　の　部

1．試料の調製

試料として用いたホッケは，何れも函館近海において漁獲されたもので，鮮度良好のものを選び直ちに頭部，尾部，内臓を除去し剝皮したものである。

（1）鮮度鑑定並に焙焼肉及び煮熟肉の腐敗試験

本試験においては上記試料を（i）鮮肉のままのもの，（ii）焙焼したもの，（iii）煮熟したものの3区に大別した。鮮肉の中好気的試料は滅菌乳鉢及び Homogenizer をもつて糊泥状になるまで無菌的に攪拌混和し，50 g 宛滅菌ペトリー皿に分取したものを数個用意し，室温（20°±3°C）に放置し，実験の都度1個宛使用した。又対照試験として鮮肉に防腐剤を添加した場合についても行なつたが，この場合トルオール 100 とクロロフオルム15の割合に混合せるものをペトリー皿内に添加し，肉面の覆われる程度として放置した。

又嫌気的試料は好気的場合と同様に前処理せるものを滅菌大型試験管中に50 g 宛分取し，ワセリン及び流動パラフインを注加して外気と遮断し更にゴム栓を施したものを数本準備し，各実験毎に1本宛使用した。

尚又，焙焼肉は鮮肉を炭火上にて10分間焙焼したものを上記の如く処理し，煮熟肉にあつては水と共に40分間煮熟し次いでこれを細挫し実験に供した。

（2）鮮肉の各温度における腐敗速度比較試験

生鮮ホッケ肉を前同様細砕し，供試料を作成して，これ等を3区に別けて夫々37°C，25°C及び20°C±1°Cの温度に放置し，適時取出して pH，揮発性塩基窒素及びアミノ酸態窒素量を測定した。尚細砕した試料は pH 6.2，全窒素2.49%，揮発性塩基窒素 8 mg%を示した。

2．実験方法

（1）鮮度鑑定試験

（i）揮発性塩基窒素量……Weber & Wilson 法によつた。

（ii）アミノ酸態窒素量……Pope-Stevens の加銅法によつた。

（iii）冷水可溶性窒素……10倍量の水を以つて40分間浸漬後，濾過して濾液 10cc 中の全窒素を測定した。

（iv）全窒素……試料0.5gmにつき常法に従つて硫酸分解後，ミクロキルダール法により窒素蒸溜を行つた。

（v）pH……東洋濾紙pH試験紙により肉浸出液につき測定した。

（vi）昇汞反応……水溶性窒素測定時の10倍浸出濾液につき天野の判定法[2]により観察した。

（vii）Eber-反応……Eber の試薬を試験管中に入れ，これに試料の小片を接近せしめ試料面より約 0.5 cm の高さを保たしめ，その際生ずる NH_4Cl の白煙により判定した。白煙を生じないとき(−)，微かに認められたときを(±)，明らかに認められるときを(+)とした。

（viii）溷濁度……上記の10倍浸出液につき肉眼的に行なつた。

（ix）細菌数……試料1 g につき3段稀釈，10進法により生菌数を測定した。

尚，各試料の腐敗速度を比較検討するために揮発性塩基窒素量の測定結果より木俣[3]に倣い，次の一分子自己触媒反応式（1）により腐敗速度数K（厳密には揮発性塩基窒素生成速度恒数）の値を求めた。

$$\log y/A\text{-}y = Kt + C \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

但し（1）式中 y: 揮発性塩基窒素の増加量　A: 同上の最大生成量　t: 測定時間(hrs.)　C: 定数

尚腐敗分解反応が半分完結（y＝A/2）するに要する時間 t_1 は次の（2）式により求めた。

$$\log y/A\text{-}y = 0 = K(t - t_1) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

したがつて各試料について得られた結果より log y/A-y と時間 t との関係が直線関係で表わされる場合には(1)及び(2)式によりK及びt_1を求めることができる。斯くして腐敗速度恒数K及びt_1の値を各試料について比較検討した。

(2) 鮮肉を各温度に放置したときの腐敗速度比較検討法

本試験に於いては前記の如く鮮肉を各温度に放置して適時，揮発性塩基窒素量を測定したが，この結果より前記一分子自己触媒反応式(1)により腐敗速度恒数Kを求め，又同時に先に谷川等がカニ罐詰[4] サバ，サンマ罐詰[5] 或はイカ肉[6] について原料放置温度と鮮度限界時間について検討した方法に倣い，腐敗の温度恒数(B)，温度係数(Q_{10})を求め，併せて各温度に於ける初期腐敗に至る迄の鮮度限界最大放置時間を検討した。

3. 実験結果

(1) 鮮度鑑定並に焙焼肉及び煮熟肉の腐敗試験結果

次の第1，2表及び第1，2図は夫々鮮肉を好気的及び嫌気的に放置した場合の実験結果を示す。又第3表，第3図は対照試験としての鮮肉に防腐剤を添加したときの自己消化過程中の変化を示す。又第4表，第5表並びに第4図，第5図は夫々煮熟肉及び焙焼肉を好気的に放置した場合の実験結果である。尚第6図は上記各試料の細菌数の変化を示し第7図は前記の log y/A-y と時間 t との直線関係を示したものである。又第6表には第7図より求められたK及び揮発性塩基窒素量が30mg%に達するに要する時間 t_{30}の値を示す。

Table 1. Chemical changes in the course of putrefaction of fresh Atka mackerel meat (aerobically, 20°±1°C)

Leaving time (hrs)	Volatile base-N (mg%)	Water soluble -N (%)	pH	HgCl₂ reaction A soln.	HgCl₂ reaction B soln.	Eber's reaction	Turbidity	Bacterial counts	Remarks (odor, etc.)
0	1.4	0.28	6.4	±	±	±	−	3×10^4	good
7.5	1.9	0.33	〃	〃	〃	〃	〃	6.8×10^4	〃
22.5	16.3	0.64	〃	〃	〃	+	±	46×10^4	stench
25.5	42.5	0.23	7.0	+	+	〃	+	130×10^4	slight putrefactive odor
27.5	54.5	0.21	〃	〃	〃	〃	〃	216×10^4	putrefactive odor
29.5	72.3	0.11	〃	〃	〃	〃	〃	390×10^4	strong 〃
33.5	76.1	0.13	〃	〃	〃	〃	〃	416×10^4	〃
46.5	87.8	0.14	〃	〃	〃	〃	++	56×10^5	〃
51.5	87.5	0.03	〃	〃	++	〃	〃	59×10^5	〃
54.5	86.4	——	〃	++	〃	〃	〃	46×10^5	〃
69.5	97.2	0.11	7.2	〃	〃	〃	〃	47×10^5	viscosed

Table 2. Chemical changes in the course of putrefaction of fresh Atka mackerel meat (anaerobically, 20°±1°C)

Leaving time (hrs)	Volatile base-N (mg%)	Water soluble -N (%)	Amino -N (mg%)	pH	HgCl₂ reaction A soln.	HgCl₂ reaction B soln.	Eber's reaction	Turbidity	Bacterial counts	Remarks (odor, etc.)
0	10.4	0.14	25.6	6.2	−	−	±	−	——	fish smell
3	14.5	0.51	25.6	6.4	〃	〃	〃	〃	1×10^4	〃
6	28.4	0 69	28.2	6.6	±	±	+	〃	4×10^4	〃
12	45.9	0.40	22.1	〃	+	〃	〃	±	13×10^4	slight stench
17	64.8	0.51	22.1	〃	〃	+	〃	〃	56×10^4	stench
22	78.3	0.51	28.2	〃	〃	〃	〃	〃	168×10^4	slight putrefactive odor
27	81.0	0.56	32.0	6.8	〃	〃	〃	〃	388×10^4	putrefactive odor
44	99.4	0.60	25.6	〃	〃	〃	±	〃	516×10^4	strong 〃 , viscosed
50	99.9	0.55	19.2	〃	〃	〃	〃	〃	——	

Table 3. Chemical changes in the course of putrefaction of antiseptized Atka mackerel meat (20° ±1°C)

Leaving time (hrs)	Volatile base-N (mg%)	Water soluble-N (%)	pH	HgCl₂ reaction A soln.	HgCl₂ reaction B soln.	Eber's reaction	Turbidity
0	1.4	0.28	6.4	−	−	±	−
7.5	10.2	0.38	〃	±	−	+	〃
22.5	10.1	0.16	〃	〃	〃	〃	〃
25.5	10.8	0.23	6.8	〃	±	〃	±
27.5	16.6	0.21	〃	〃	〃	〃	〃
29.5	20.1	0.11	〃	〃	〃	〃	〃
33.5	22.4	0.13	〃	〃	〃	〃	+
46.5	21.6	0.05	〃	〃	〃	〃	〃
49.5	20.3	0.13	〃	〃	〃	〃	〃
51.5	26.5	0.08	〃	〃	〃	〃	〃
54.5	21.1	0.12	〃	〃	〃	〃	〃
69.5	21.8	0.26	〃	〃	〃	〃	〃

Table 4. Chemical changes in the course of putrefaction of boiled Atka mackerel meat (aerobically, 20° ±1°C)

Leaving time (hrs)	Volatile base-N (mg%)	Water soluble -N (%)	Amino -N (mg%)	pH	HgCl₂ reaction A soln.	HgCl₂ reaction B soln.	Eber's re-action	Tur-bidity	Bacterial counts	Remarks (odor, etc.)
0	14.4	0.07	20.5	6.4	−	−	±	−	——	fish smell
3	13.5	0.19	19.2	〃	〃	〃	〃	〃	2×10^3	〃
6	14.9	0.09	20.5	〃	〃	〃	〃	±	8×10^4	〃
12	14.9	0.34	20.5	〃	±	±	+	〃	20×10^4	stench
17	10.8	0.35	22.1	6.6	〃	〃	〃	+	20.1×10^4	〃
22	14.9	——	20.5	〃	〃	〃	〃	〃	67×10^5	〃
27	33.8	0.36	20.5	〃	+	〃	〃	〃	61.5×10^5	slight putrefactive odor
44	71.5	0.58	25.6	6.8	〃	+	〃	++	67×10^5	putrefactive odor
50	118.8	0.60	59.7	7.2	++	〃	++	〃	69×10^5	〃
54	——	0.69	66.3	〃	〃	++	〃	〃	78.4×10^5	〃
70	145.8	0.77	53.1	7.4	〃	〃	〃	〃	——	〃

Table 5. Chemical changes in the course of putrefaction of roasted Atka mackerel meat (aerobically, 20° ±1°C)

Leaving time (hrs)	Volatile base-N (mg%)	Water soluble -N (%)	Amino -N (mg%)	pH	HgCl₂ reaction A soln.	HgCl₂ reaction B soln.	Eber's re-action	Tur-bidity	Bacterial counts	Remarks (odor, etc.)
0	24.3	0.22	41.0	6.6	±	−	−	−	4×10^4	good smell
1.5	24.3	0.32	41.0	〃	〃	〃	〃	〃	5×10^4	〃
4.5	25.2	0.28	46.1	6.8	〃	〃	±	±	15×10^4	〃
9.5	21.6	0.19	46.1	7.0	〃	〃	〃	〃	87×10^4	acidified odor
16.5	22.4	0.46	64.1	〃	+	−±	〃	+	9.6×10^5	slight stench
21.5	41.4	0.61	58.9	7.2	〃	+	+	++	39.6×10^5	slight putrefactive odor
25.5	81.1	0.48	58.9	7.4	++	++	++	〃	48×10^5	stimulative odor
30.5	112.3	0.52	43.6	〃	〃	〃	〃	〃	51×10^5	putrefactive odor
45.5	131.0	1.71	69.2	7.6	〃	〃	〃	〃	45×10^5	strong 〃 〃

Table 6. The values of "K" and "t_{30}" of each sample

Samples used	$K=k\times10^4$	t_{30}(hrs)
Fresh meat (aerobically)	124	24
Fresh meat (anaerobically)	78	8.5
Antiseptized meat	49	——
Bioled meat	82	29
Roasted meat	60	18

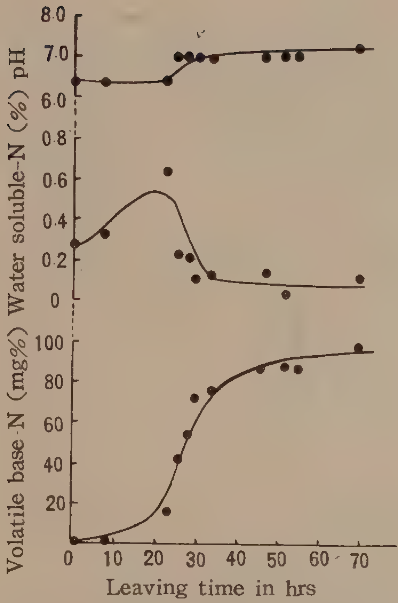


Fig. 1. Chemical changes in the course of putrefaction of fresh Atka mackerel meat (aerobically, 20°±1°C)

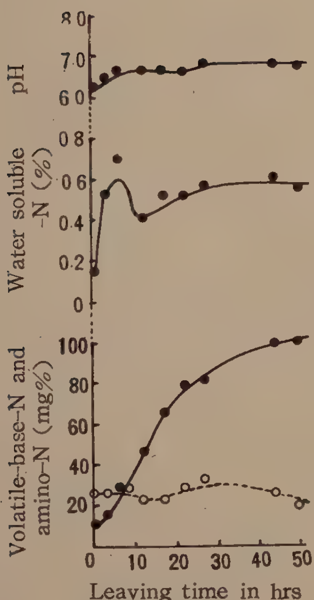


Fig. 2. Chemical changes in the course of putrefaction of fresh Atka mackerel meat (anaerobically, 20°±1°C)

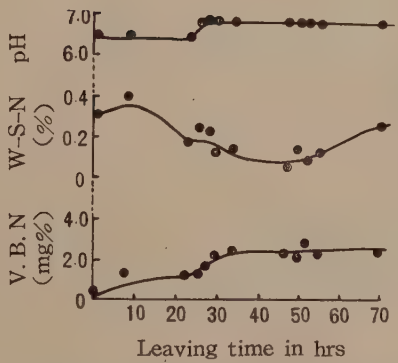


Fig. 3. Chemical changes in the course of putrefaction of antiseptized Atka mackerel meat (20°±1°C)

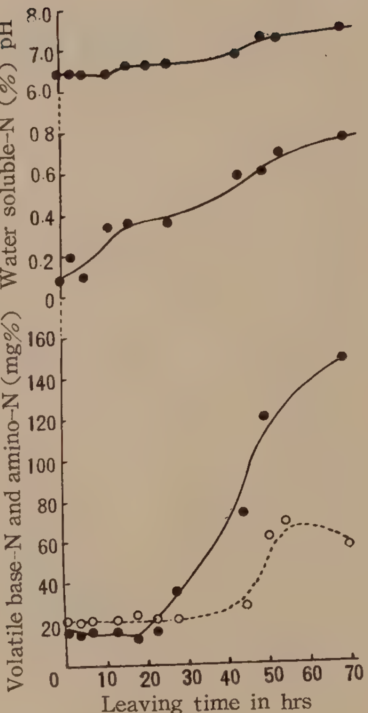


Fig. 4. Chemical changes in the course of putrefaction of boiled Atka mackerel meat (aerobically, 20°±1°C)

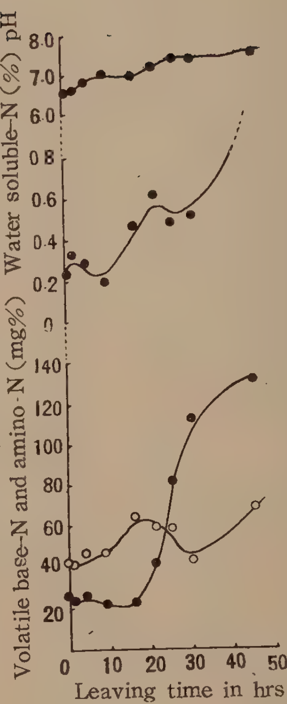


Fig. 5. Chemical changes in the course of putrefaction of roasted Atka mackerel meat (aerobically, 20°±1°C)

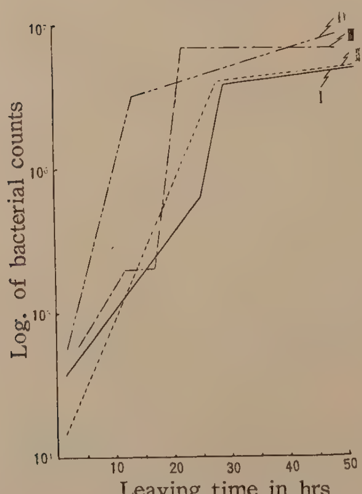


Fig. 6. Changes of the bacterial counts in the course of putrefaction of fresh, boiled and roasted Atka mackerel meat
I …Fresh meat, II …Fresh meat (anaerobically), III …Boiled meat, IV …Roasted meat

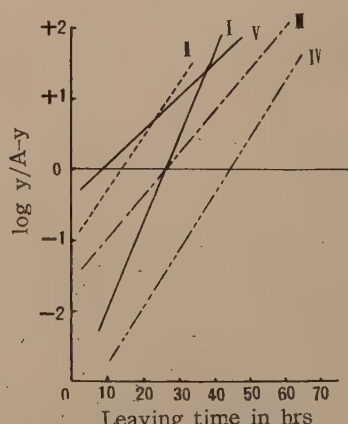


Fig. 7. Relation between the value of "log y/A-y" and time "t"
I …Fresh meat, II …Fresh meat (anaerobically), III …Roasted meat, IV …Boiled meat, V …Fresh meat (antiseptized)

（i） 鮮肉を好気的に放置した場合

第1表，第1図及び第6図にみる如く，鮮肉を好気的に放置した場合，揮発性塩基窒素は22.5時間より25.5時間にかけて急激に増加しはじめ約42mg%に達した。pHもこの附近において6.8より7.0と増加する。昇汞反応も混濁度も此の点において顕著な反応が認められた。又細菌数も同様，この点において急激な増加が認められた。尚この場合，実験の都合上アミノ酸態窒素量は測定できなかつたが，冷水可溶性窒素量の変化にもみられる如く，放置の当初20時間目頃までは漸増し，爾後腐敗の進行と共に減少していることより，アミノ酸態窒素も略々これと類似した変化を示すものと思われる。

（ii） 鮮肉を嫌気的に放置した場合

第2表，第2図及び第6図にみる如く，放置後6時間にして既に揮発性塩基窒素量は約28mg%に達し，以後急激に増加し40時間目頃より略々，平衡に達している。冷水可溶性窒素は最初は一時増加するが，その後20時間目頃までは減少し爾後再び増加するのが認められた。アミノ酸態窒素量は揮発性塩基窒素量変化のlag-period までは漸増の傾向があるが，揮発性塩基窒素の急激な増加に伴い一時減少し，以後余り変化しないようである。pH も6時間目において6.6を示し以後22時間目頃までは余り変化せず，その後6.8程度に増加し略々一定した値を示している。又昇汞反応及び Eber 反応も6時間目においては顕著に認められ，細菌数は明らかに対数的に急増し25時間目附近にあつて平衡に達している。

（iii） 鮮肉を防腐液に浸漬した場合（対照試験）

第3表，第3図にみる如く，鮮肉をトルオール・クロロフオルム混液に浸漬した場合には，30時間附近までは揮発性塩基窒素は比較的徐々に増加し，それ以後には略々平衡に達する。pHは22.5時間目までは6.4を示したが，以後漸増し，70時間目において6.8に達している。冷水可溶性窒素は最初増加し，次いで減少し以後再び増加の傾向を示す。又昇汞反応も pH と同様に22.5時間目迄はA液が(±)，B液が(−)であつたが以後A，B両液共に(±)を示した。混濁程度もこの附近において増すようである。

（iv） 煮熟肉を好気的に放置した場合

第4表，第4図及び第6図にみる如く，煮熟によりホツケ肉の揮発性塩基窒素量は一時的に増加するが，22時間目迄は余り変化せず一定した値を示し，22時間以後において急激に増加し，27時間目で約34mg% に達し以後急増している。前記の鮮肉の場合と比較し lag-phase が長時間に及ぶことが特徴的である。細菌数は17時間目頃より急増し27時間目頃に略々平衡に達している。冷水可溶性窒素は最初より増加の傾向を示し27時間以後は再び急増することが認められる。アミノ酸態窒素も lag-period が比較的長時間に及び，45時間目以後において急激に増加している。pHは最初より漸増の傾向を示し，$HgCl_2$ 反応，混濁度は27時間附近では顕著な反応を示した。この煮熟肉も焙焼肉の場合と同様に揮発性塩基窒素量が約34mg%に達しても外見的には腐敗とは認められ難い様であつた。

（v） 焙焼肉を好気的に放置した場合

第5表，第5図及び第6図にみる如く，揮発性塩基窒素量は16時間目頃までは余り変化せず，爾後急激に増加している。冷水可溶性窒素も腐敗の進行と共に増加の傾向が認められ，アミノ酸態窒素も煮熟肉と同様に揮発性塩基窒素量の急増し出す頃までは増加の傾向を示すが，以後減少し30時間目頃より再び増加している。pH は最初より漸増の傾向を示し，昇汞反応，Eber 反応及び混濁度も約22時間目頃より顕著な反応を示した。外観的には試験末期にあつては全試料中，最も大なる腐敗程度を示し，16〜22時間の間において極く僅かに腐敗臭が感ぜられ，明らかに腐敗せるものと認めることが出来た。

以上の実験結果の中，鮮肉についての観察結果より各種鮮度鑑定法相互間の関聯をみるに，揮発性塩基窒素の測定及び天野による昇汞反応は比較的官能検査の結果と一致し，pHの測定，Eber反応，及び混濁度の測定は簡易ではあるが，常に官能的な観察と対照して判断する必要があり，この点において前二者に劣るものと云えよう。又細菌数も腐敗の経過を知る上において極めて良い指標となり得るが，その測定に多少時日を要することは矢張り缺点のように思われる。アミノ酸態窒素及び可溶性窒素量の測定は腐敗過程中における変化が不定の場合が多く鮮度鑑定には不適当であつた。要するに化学的な鮮度鑑定法としてホツケ肉につい

て応用出来るものは揮発性塩基窒素量の測定であり，又簡単で且つ実用的なものとしては天野の昇汞反応であると云うことが出来よう。尚揮発性塩基窒素の測定による場合，従来の研究結果[7]と同様に揮発性塩基窒素量が30mg% のときを以つて，その初期腐敗限界とすることは妥当なように思われた。尚第6表より各試料別の腐敗の速さはKの値よりみるときは鮮肉好気，煮熟肉，鮮肉嫌気，焙焼肉の順となるが， lag period に至る迄の時間は鮮肉好気が最も速かで次いで焙焼肉，鮮肉嫌気，及び煮熟肉となり，時間的には煮熟肉が最も腐敗し難いことが判る。

（2） 鮮肉を各温度に放置したときの腐敗速度比較試験結果

生鮮ホッケ肉の細砕試料を37°，25°，及び20°Cに好気的に放置せしめたときの実験結果は次の第7表及び第8図の如くであつた。

Table 7. Chemical changes in the course of putrefaction of fresh Atka mackerel meat at different temperatures (aerobically)

Leaving time (hrs)	37°C			25°C			20°C		
	pH	Volatile base-N (mg%)	Amino -N (%)	pH	Volatile base-N (mg%)	Amino -N (%)	pH	Volatile base-N (mg%)	Amino -N (%)
0	6.2	5.6	0.10	6.2	6.4	0.09	6.2	10.1	0.08
21	6.4	84.8	0.09	6.5	65.1	0.07	6.2	20.4	0.07
27.5	6.9	150.3	——	6.8	125.7	——	6.4	64.5	——
45	6.6	304.3	0.16	〃	188.9	0.12	7.0	77.8	0.11
69	〃	395.2	0.21	〃	266.3	0.17	〃	140.8	0.13
117	〃	553.5	0.20	〃	424.5	0.16	7.3	337.3	0.11
141	——	——	——	7.2	651.7	0.17	7.5	404.8	〃
165	——	——	——	6.9	717.0	0.14	7.3	595.2	0.10

第8図中揮発性塩基及びアミノ酸態窒素量の変化にみる如く腐敗の程度は実験温度の範囲では高温となる程大きい。又 pH 値は高温なる程速かに上昇しアルカリ側に近ずくが，以後反対に減少している。今第8図の揮発性塩基窒素量の変化を示す各曲線より前記（1）式により log y/A-y と時間 t との関係を検討してみると第9図に示す如くになり或る一点を堺として2段に折れ曲つた直線関係が成立つことが認められる。

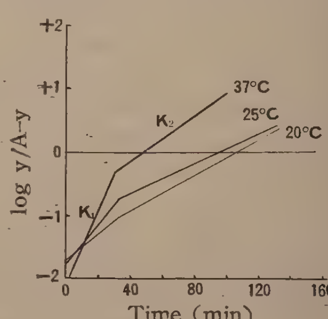


Fig. 9. Relation between the value of "log y/A-y" and time "t"

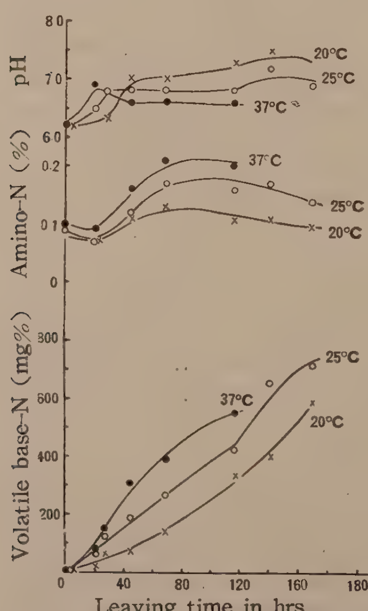


Fig. 8. Chemical changes in the course of putrefaction of fresh Atka mackerel meat at various storage temperatures (aerobically)

これら各直線関係の示される時間範囲において夫々，揮発性塩基窒素生成速度恒数 K_1及び K_2値を求めてみると次の第8表に示す如くになる。

第8表より明らかな如く，放置温度の高い程Kの値が大きいが，K_1 は常に K_2 よりも大なる値を示すことより，腐敗の速度は初めは速かで，時間の経過につれて漸次減少し遂には平衡に近ずくことが推定される。

Table 8. "K" values at the different storing temperatures

Storing temp.(°C)	$K_1=k_1\times10^4$	$K_2=k_2\times10^4$
37	603	180
25	358	115
15	220	125

次に大谷[9]に倣い，測定時の絶対温度の逆数(1/T)と $\log K_1$ との関係をみるに第10図に示す如くになり，一応25°Cを境とした直線関係が成立つものとして腐敗に際してのホツケ肉の温度恒数B及び温度係数Q_{10}の値を次の(3)，(4)式から求めてみると第9表に示す如くになる。

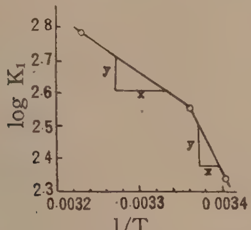


Fig. 10. Relation between the value of "log K_1" and "1/T"

Table 9. The values of temperature coefficient "Q_{10}" and temperature constant "B"

Temp. range	Q_{10}	B
above 25°C	1.54	7850
below 25°C	3.50	21300

$$B=a/\log e\times R \quad \cdots\cdots\cdots(3) \qquad \log Q_{10}=a\cdot\frac{T}{T\ (T+10)} \quad \cdots\cdots\cdots(4)$$

但し(3)，(4)式中 a は第10図に示される直線の傾斜度 y/x を示す。Rは瓦斯恒数（1.985 cal.)，Tは測定温度（°K）である。

第9表より25°C以下ではQ_{10}は3.5，25°C以上では1.5の値を示し，低温の範囲ではQ_{10}の値は比較的大きいものと云えよう。

次に水産罐詰の製造原料として，揮発性塩基窒素量が 20mg% を示せるときを以つて鮮度限界とすべきであることについては，先にカニ[4]サバ或はサンマ[5]について，又，スルメ製造時においても略々同様のことが云われ[6]ホツケ肉の利用においても，これと略々同様に20mg%程度の揮発性塩基窒素量を以つて製造原料としての鮮度限界とした方が安全であると思われる。（しかし，塩蔵或は煉製品等の利用の際には塩漬又は水晒し等の工程により或る程度，腐敗の要因が除去されるので，一概にも云えないことは勿論である)。そこで今，第8図より揮発性塩基窒素量 20mg% に達する迄の時間 t_{20} を各温度別について求めてみると第11図に示す如く，37°C 放置のときは5時間，25°C のときは8時間，20°C のときは16時間となつている。

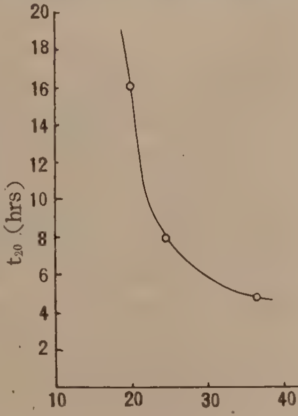


Fig. 11. Relation between the value of "t_{20}" and temp. "t"

ここで原料放置温度と鮮度限界時間との関係が，次の（5)式で表はされることが知られている。

$$\log t_\theta=\alpha-\beta\theta \quad \cdots\cdots\cdots(5)$$

但し(5)式中t_θは温度θ°Cに放置せるときの原料の最大放置時間(鮮度限界時間)，α,β は夫々常数。それで上記（5)式により第11図より $\log t_\theta$ と温度 θ との関係を求めると第12図に示す如くなり，約27°C附近を界とした二直線関係が成立し，夫々次の如き式で表わされる。

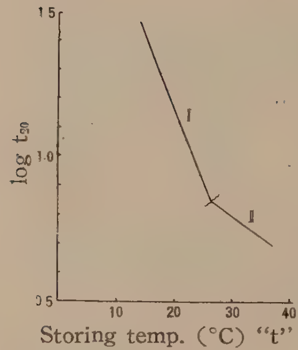


Fig. 12. Relation between the value of "log t_{20}" and temp. "t"

$$\log t_\theta = 2.17 - 0.049\theta \quad \cdots\cdots\cdots \text{I 直線（27°C以下）}$$

$$\log t_\theta = 1.22 - 0.014\theta \quad \cdots\cdots\cdots \text{II直線（27°C以上）}$$

この場合，温度係数Q_{10}は $\log \frac{t_{\theta_1}}{t_{\theta_2}} = \frac{\theta_2 - \theta_1}{10} \log Q_{10}$……(6)式で表わされる。

(6)式中 t_{θ_1}は放置温度 θ_1°C のときの最大放置時間である。それ故前記 I，II両曲線について(6)式により Q_{10}の値を求めると 27°C以下においては約3.4，27°C以上では1.4となり先に(4)式を用いて得た値と近似したものとなる。又，前記 I，II直線の関係式より背合区数尺を以つて表わすと第13図の如くになり，これにより 10°Cでは約48時間，20°C では15時間，30°Cでは6～7時間以内に原料処理を完全に行うことが必要であることが判る。

要　約

生鮮ホッケ肉，煮熟肉，焙焼肉について好気（或は嫌気）状態における腐敗状況を観察した。又鮮肉については，各種温度に放置した場合の腐敗速度を測定し，水産製品製造原料としての放置温度と最大放置時間との関係を検討した。本試験の結果次のことが明らかとなつた。

（1） 鮮度鑑定法として揮発性塩基窒素量の測定，及び天野による昇汞反応の適用が，官能的な観察結果とも合致し有利である。

（2） 煮熟肉及び焙焼肉は腐敗し始める迄には鮮肉の場合よりも長時間を要するが，一旦腐敗し始めると比較的速かに腐敗が進行する。

（3） ホッケ肉の腐敗に際しての温度係数は25°C以下では3.5，25°C以上では1.5の値を示した。

（4） 放置温度 θ°Cと原料としての鮮度限界時間(t_θ)との関係は25°C以下では $\log t_\theta = 2.17 - 0.049\theta$ で，又，25°C以上では $\log t_\theta = 1.22 - 0.014\theta$ で表され，この関係を表す区数尺を作成した。

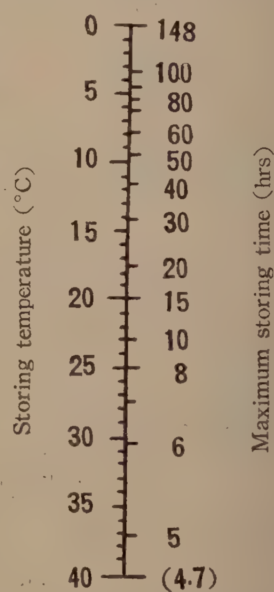


Fig. 13. Relation between the storing temperature (°C) and maximum storing time (hrs)

文　　献

1） 藤　井 (1954). 北大水産彙報 5(3), 253.
2） (a)天野 (1950). 水産食品鮮度判定の化学的研究.
　(b)——・内山 (1948-49). 日水誌 14(1),(4).
3） 木　俣 (1941). *J. Imp. Fish. Inst.* 35(2).
4） 谷川外 (1953). 北大水産彙報 4(1), 22.
5） —— (1954). 同　誌 5(2),153; 209.
6） —— (1954). 同　誌 4(4), 323.
7） 谷　川 (1935). 水産製造会誌 3(5), (6).
8） 大　谷 (1928). 水産学会報 5(1), 1.

罐詰工場の細菌汚染並びにその消毒に関する研究

第1報　罐詰工場における細菌汚染度

谷川英一・紀谷忠彦
（北海道大学水産学部水産食品製造学教室）

Studies on Bacterial Contamination and Disinfection in Canneries

I. Bacterial contamination in canneries

Eiichi TANIKAWA and Tadahiko KIYA

Abstract

The authors have attemped to inspect the bacterial contamination in the whole course of handling of fish bodies in salmon canneries, and have found that dressers and filling tables were most seriously contaminated.

The bacteria isolated from the dressers and the filling tables were of four species and thermotolerant. They are similar to *Bac. cereus*, *Bac. subtilis*, *Bac. mycoides*, and *Bac. mesentericus vulgatus*.

Those bacteria are usually to be isolated from swelled cans. They resist heating of 6-10 minutes at 115.2°C (240°F). Those bacteria are assumed to have intimate relation with the spoilage of canned foods.

著者の一人，谷川は嚢に膨脹カニ罐詰の原因細菌につき研究し，[1-4] それら原因細菌が主として罐詰工場内，又はその周辺土壌中に来源することを示唆した。而して原料に附着する細菌芽胞の数は罐詰の殺菌に対して著しい影響を与えることを知つた。そのため原料処理の際における細菌による汚染が著しい時，変敗罐詰，又は膨脹罐詰を惹起する恐れがある。即ち細菌芽胞の濃度によつて，その殺菌時間並びに殺菌温度を変えねばならないことも生ずる。原料に附着する細菌の来源については Cameron, Williams & Thompson 等[5]が研究した結果，工場の製造工程における器具，テーブル等が細菌の繁殖場となり，伝播者となつている。故に製造工程における各部分の器具等の細菌の汚染度を知ることは重要なことである。

殊に最近，従来本邦において皆無と称せられていた *Bac. botulinus* が水産物（ニシン，カレイズシ等）において発見され[6]，この被害として死亡者を出すに至つた。この我国において分離された *Bac. botulinus* はそのE型菌であり，幸いその耐熱性は80°Cにて40分間，100°Cで5分で死滅するほどに弱いので罐詰殺菌に重大な影響をもたらさない。

罐詰工場の各工程における細菌汚染度が判れば，その部分の消毒を完全に行い，原料に附着する細菌数を少なくし，罐詰の変敗を少なくすることができる。

著者等はN水産株式会社函館工場におけるサケ，マス水煮罐詰製造の各工程中より試料を採取し，耐熱性の強い菌の分離を行い，その分布状態をみた。

1. サケ・マス水煮罐詰の製造工程及び試料採取

サケ，マス水煮罐詰の製造工程は次の様に分れ，そこに使用する人手及び設備は括弧内に記してある。

原料→解凍（タンク）→水切り（竹籠）→ヒレ切り（手，刄，台）→頭切り（手，刄，台）→コンベア→

調理（腹裂き及び水洗）（手，双，台）→魚溜り（竹籠）→カッター（双，手，バケツ）→塩漬け→魚溜り（籠）→肉詰（手，皿）→仮巻締（仮巻締機）→脱気（脱気函）→シーマー（真空巻締機）→殺菌加熱（レトルト）→冷却→製品。

以上の工程中，著しく汚染されている場所及び汚染の原因になつていると思われる次の諸点において試料を採集した。

(1) 頭切り工員の「手」，(2) 頭切りに用いられている「ナイフの双」，(3) 頭切りの「台」，(4) コンベヤー・ベルトの上，(5) 調理中の工員の「手」，(6) 調理中の「ナイフの双」，(7) 調理に用いられている「台」，(8) 魚溜りの籠，(9) カッターの「双」，(10)カッターに魚を並べる工員の「手」，(11)カッターのバケツ，(12)肉詰している工員の「手」，(13)肉詰に用いられる秤量の「皿」，(14)空罐中の塵，(15) 巻締前の蓋についている塵，(16)工場のデッキの上。試料採取の要領は試験管に生理的食塩水 9 cc と少量の脱脂綿を入れ，綿栓後高圧滅菌し，試料の採集に当り上記の16ヶの場所より各々 2 cm平方宛の面積を滅菌脱脂綿でぬぐいとり，之を再び試験管内に戻して，よく振盪し滅菌生理食塩水中で細菌を懸濁せしめた。この懸濁液 1 cc中の細菌数を十進稀釈法で計算した。次に同じくこの懸濁液 1 ccを10^{-2}及び10^{-3}に稀釈しその 1 cc宛を小型試験管に入れ，10ポンド（115.2°C）10分間加熱し，これを普通寒天平板培養（好気的培養）及び葡萄糖寒天高層培養（嫌気的培養）して，加熱による残存の有無を知り，耐熱性の強い細菌を分離した。この耐熱性試験において決定した10ポンド，10分間と云う加熱温度はサケ，マス罐詰殺菌加熱温度に相当しており加熱時間は，朝倉[7]のサケ，マス罐詰殺菌試験におけるレトルト温度と罐肉中心温度の一致する時間が，約10分間という実験結果に基いた。

2. 罐詰工場の細菌の汚染度

前記の如き実験法によつて得た結果は第1表の如くである。

第1表　各工程別生菌数と工程別耐熱性試験結果

場所		生菌数（試料1cc中）	耐熱試験（10 lbs, 10min）后残存菌					
			試料の稀釈率	加熱前の細菌数	好気培養（Agar-agar）		嫌気培養（Glucose-agar）	
					残存菌数	種類	残存菌数	種類
1	頭切（手）	98.1×10^6	10^{-2} 10^{-3}	98.1×10^4 98.1×10^3	4 0	1 0	0 1	0 1
2	頭切（双）	342×10^6	10^{-2} 10^{-3}	342×10^4 342×10^3	0 0	0 0	0 0	0 0
3	頭切（台）	225×10^6	10^{-2} 10^{-3}	225×10^4 225×10^3	3 0	1 0	1 0	1 0
4	コンベア	$1,431\times10^6$	10^{-2} 10^{-3}	$1,431\times10^4$ $1,431\times10^3$	0 0	0 0	0 0	0 0
5	調理（手）	$2,340\times10^6$	10^{-2} 10^{-3}	$2,340\times10^4$ $2,340\times10^3$	0 0	0 0	0 0	0 0
6	調理（双）	——	10^{-2} 10^{-3}	—— ——	1 0	1 0	1 0	1 0
7	調理（台）	$24,300\times10^6$	10^{-2} 10^{-3}	$24,300\times10^4$ $24,300\times10^3$	0 1	0 1	1 2	1 2
8	魚溜り籠	$1,638\times10^6$	10^{-2} 10^{-3}	$1,638\times10^4$ $1,638\times10^3$	0 3	0 1	0 0	0 0

9	カッター（刄）	$9,720\times10^6$	10^{-2} 10^{-3}	$9,720\times10^4$ $9,720\times10^3$	0 0	0 0	1 0	1 0
10	カッター（手）	513×10^6	10^{-2} 10^{-3}	513×10^4 513×10^3	0 0	0 0	0 0	0 0
11	カツター（バケツ）	9×10^6	10^{-2} 10^{-3}	9×10^4 9×10^3	1 0	1 0	9 8	2 2
12	肉詰（手）	——	10^{-2} 10^{-3}	—— ——	3 0	2 0	1 0	1 0
13	肉詰（皿）	——	10^{-2} 10^{-3}	—— ——	1 0	1 0	0 0	0 0
14	空罐（塵）	——	10^{-2} 10^{-3}	—— ——	1 0	1 0	0 0	0 0
15	蓋（塵）	——	10^{-2} 10^{-3}	—— ——	0 0	0 0	0 0	0 0
16	工場デッキ	——	10^{-2} 10^{-3}	—— ——	0 1	0 1	2 1	2 1

第2表　カニ罐詰工場における細菌汚染度（大島浩[8]による）

記号	採取場所	総菌数	球菌	菌種（内訳） 桿菌 無芽胞	桿菌 有芽胞	其の他	備考
05	生カニ肉	39,000	26,000	13,000	0	0	殻付き1g当り
02	海水	2,350	1,150	0	900	200	1cc
03	煮熟海水	1,560	0	1,560	0	0	1cc
04	煮熟直後肉	10,950	8,400	2,500	0	0	殻付き1g
06	作業前空気	38	28	8	1	0	58cm²×5分
07	作業前肉	48,750	44,000	5,500	0	0	1g
08	工員の手	2,300,000	830,000	92,000	1,380,000	0	片手（10人平均）
26	截割台と包丁	3,050,000	2,430,000	600,000	0	0	1cm²
21	包丁と鋏	5,400,000	1,900,000	3,500,000	0	0	各1丁
12	脱殻後肉	2,640,000	1,480,000	1,020,000	148,000	0	1g
19	木台	6,540,000					1cm²
20	ザル	106,000					
15	肉洗滌用水	26,000	26,000	0	0	0	1cc
10	洗滌用海水	6,000	3,600	2,400	0	0	1cc
13	洗滌後肉	815,000	57,000	19,000	4,800	0	1g
24	棒肉マナ板	900,000					1cm²
14	作業中空気	68	48	10	4	0	58cm²×5分
22	水切皿	44,000					1cm²
16	洗滌水（器具皿用）	121,000	83,000	33,000	6,000	0	1cc
27	皿置台	540,000					1cm²
11	肉用洗滌水	1,450	1,120	160	160	0	1g
25	屑肉台上	1,400	1,200	50	150	0	1g（金属製）
17	肉詰直前	1,161,000	965,000	192,000	64,000	0	1g
09	罐と紙	20,400	5,800	13,000	1,400	0	1罐（5罐平均）
23	罐冷却水	19,800	0	18,000	1,800	0	1cc
18	作業後の空気	63	22	7	29	0	58cm²×5分

第1表よりみるに，単位面積当りの汚染度は「調理」工程において著しく，特に調理台，工員の手，庖丁等において甚だしい。これは魚体表面の粘質物，内臓，殊に消化管内の内容物等より来る細菌の汚染が大であるためと思われる。調理台，庖丁，工員の手に細菌数の多いことは大島[8]が，カニ罐詰工場において細菌による汚染度を調査した第2表をみてもよく一致している。

尚第1表において，耐熱性の強い細菌を各工程別にみたが，その結果によれば各工程の調理台，魚溜り籠，バケツ等の木製器具の使われている場所に多く，このことについてはCameron等[5]も既に指摘しているところである。故に木製器具は蒸気，熱湯，又は消毒剤を使用して充分殺菌しなければならないことが判る。

3. 分離した耐熱性細菌の検索

前項の如くして採集分離した耐熱性細菌をみるに夫々相似のものもあるため，これを次の第3表の如く4群に纒めた。これを便宜上A，B，C及びD菌とした。

第3表　分離した耐熱性細菌の性質とその採集場所

摘要 / 菌種	性質	来源
A菌	桿状菌，単在，芽胞を有し斜面寒天に棘皮状，半透明蠟質様光沢に発育 大きさ　2.55μ×0.88μ	頭切台（好気培養） 同一菌らしきものの存在せる場所 {カツター，バケツ，肉詰皿，肉詰手
B菌	桿状菌，単在，芽胞を有し斜面寒天に棘皮状，白色不透明の光沢で発育 大きさ　2.55μ×0.88μ	調理台（好気培養） 〃 {調理ナイフ
C菌	桿状菌，連鎖状，芽胞を有し斜面寒天に棘皮状，凸円状に隆起乳光状の光沢を有する　大きさ　1.67μ×0.88μ	カツター刄（好気培養） 〃 {カツター，バケツ，工場デツキ
D菌	桿状菌，単在，芽胞を有し，斜面寒天に切裂状，蠟質様光沢に発育 大きさ　1.67μ×0.88μ	カツター，バケツ（嫌気培養） 〃 {工場デツキ

上記4菌種について染色検査及び培養性質等を調べた結果，何れの菌種とも胞子を有しており，Bergey's Determinative Bacteriology[9]によるとA菌は *Bc. cereus*, B菌は *Bac. subtilis*, C菌は *Bac. mycoides*, D菌は *Bac. mesentericus vulgatus* に類似することが判つた。これ等の細菌は屢々腐敗罐詰より分離された例[1]もあるし，著者が嚢にカニ罐詰の膨脹罐よりその原因細菌として屢々分離[2,3,4]している例からみても罐詰工場のこの種耐熱性細菌による汚染と罐詰の膨脹と密接な関係があることが知られる。

4. 分離細菌の耐熱性

罐詰工場の各工程における細菌の汚染を調べその中でもサケ，マス罐詰の殺菌温度である10lbs (115.2°C)で10分間の加熱に耐えるものを4菌種分離したが，これ等4菌種について，胞子数の多いものと少ないものについて詳細な耐熱性試験を嚢に著者等[4]が行なつた方法に従つて，1菌種について3組づつ実験を行なつた。その実験結果は第4表の如くである。

第4表の結果よりみるに，B菌が最も熱に強く，各胞子濃度において，即ち胞子濃度が薄く(10^5)でも濃く(10^5)とも10分間の加熱によつても残存して居りA，C，D菌は何れも約6分間で略々死滅している。この結果よりみても罐詰工場の諸工程において使用する器具には相当耐熱性の強い細菌が附着していることが判る。

第4表　耐熱性試験における残存菌数

菌数1cc中 / 加熱時間 / 菌種	10³				10⁴				10⁵			
	2(分)	6	10	14	2	6	10	14	2	6	10	14
A　菌	1	1	0	0	5	2	0	0	22	0	0	0
	0	0	0	0	1	0	0	0	20	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	16	0	0	0
平均	0.3	0.3	0	0	2	0.7	0	0	19.3	0	0	0
B　菌	100	9	2	0	672	50	9	0	4250	126	22	0
	94	6	2	0	632	45	3	0	3356	112	13	0
	73	5	1	0	208	30	1	0	3164	110	11	0
平均	89	6.7	1.7	0	504	41.7	4.3	0	3590	116	15.3	0
C　菌	3	0	0	0	2	0	0	0	23	1	0	0
	2	0	0	0	1	0	0	0	16	1	0	0
	0	0	0	0	1	0	0	0	16	0	0	0
平均	1.7	0	0	0	1.3	0	0	0	18.3	0.7	0	0
D　菌	1	0	0	0	8	2	0	0	28	2	0	0
	1	0	0	0	7	0	0	0	16	2	0	0
	0	0	0	0	3	0	0	0	10	1	0	0
平均	0.7	0	0	0	6	0.7	0	0	18	1.7	0	0

今サケ，マス罐詰の殺菌中の熱伝導を朝倉[7]の実験に例をとつても，罐内中心温度がレトルト温度と一致する時間は僅か10分間であり，原料サケ，マスに大量の耐熱性細菌（例えばB菌の如き）が附着すれば殺菌に耐え得て，罐詰の変敗を起すことは明らかである。

5. 要　　約

（1）罐詰工場の各工程における，細菌による汚染度をみたが，何れの工程においても細菌の汚染著しく，特に調理台は最も甚だしく汚染されている。

（2）各工程における工員の手，その他の器具，工場床より分離した細菌の中，耐熱性の強い菌を純粋培養し，その性質を調べたが，*Bac. cereus*, *Bac. subtilis*, *Bac. mycoides*, *Bac. mesentericus vulgatus* に類似する菌種であることが判つた。

（3）分離し，純粋培養した4菌種の耐熱性試験を行つたが，10lbs（115.2°C）で6～10分間の加熱に耐えることが判つた。これ等耐熱性細菌は罐詰の膨脹と密接な関係があることが推測される。

文　　献

1）井上・谷川（1952）．北大水産彙報 **3**（1），95.

2）谷川・西村（1954）．同誌 **5**（2），183.

3）――・子野日（1954）．同誌 **5**（2），189.

4）――・手塚（1954）．同誌 **5**（2），202.

5) Camerom, Williams & Thompson (1927). *J. Inf. Dis.* 41, 365.
6) 中村・其の他 (1952). 北海道衛生試験所報告 第1号.
7) 朝倉：谷川著. 罐詰の科学. 154 p. 生活社.
8) 大島 (1953). 北罐技資料 第2号.
9) Bergey, D. H., Breed, R. S., Murray, E. G. D. & Hitchens, A. P. (1939). *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology.* 339 p. Baltimore; Williams and Wilkins Co.

罐詰工場の細菌汚染並びに消毒に関する研究

第2報　罐詰工場におけるサリノール消毒の効果

谷川英一・紀谷忠彦
（北海道大学水産学部水産食品製造学教室）

Studies on Bacterial Contamination and Disinfection in Canneries

II. Disinfective effect of sodium hypochlorite in canneries

Eiichi TANIKAWA and Tadahiko KIYA

Abstract

Dressers, utensils and floors in canneries are often contaminated by thermotolerant bacteria.

The authors have tried to disinfect those dressers and utensils by means of a solution of sodium hypochlorite. Bacteria in the pure cultures of the isolated thermotolerant bacteria were sterilized by a dilution 1 : 250 of the solution of sodium hypochlorite (containing effective chlorine 20.94%). The tables and floors in the canneries were sterilized by the same solution. Utensils which were not so contaminated by bacteria were sterilized by the solution of the dilution 1 : 1000 of the same disinfectant.

罐詰工場における器具，床等が細菌によつて著しく汚染されていることは，前報において報告した如くである。これ等の汚染器具，床の消毒には従来あまり関心なく，唯カムチヤッカの罐詰工場においては食塩水を電気分解して製造した次亜塩素酸ソーダ液（商品名，サリノール，又は電水）が消毒に使用された。又最近アメリカにおいては表面活性殺菌剤としての，第4級アンモニウム塩(商品名 Phemeral, Zephiran, Roccal 等）が器具の消毒に使用されている。著者等は従前罐詰工場において使用され，価格も低廉であり，効果があると云われているサリノール液が熱に対して抵抗の弱い大腸菌，その他病源菌についての研究の結果はあるが，耐熱性細菌に対する殺菌効果については研究が行われていないのでここに実験を試みた。

実験の部

1.　前報[1]にて分離した耐熱性細菌の純粋培養について行なつた実験

前報において分離した4種の耐熱性の強い菌株について日本公衆保健協会法によりサリノールの殺菌効果をみた。尚比較のため，石炭酸係数を算出した[2]。サリノールは有効塩素量20.94%のものを用いた。実験温度は20°±0.5°Cにおいて行つた。実施方法はサリノールと石炭酸の各稀釈度の溶液を作り，これらを10cc宛作用試験管にとり，これを湯浴中（20°C）におき，これに各供試菌の肉汁培養液（37°C，24時間培養）1cc宛を添加し，よく攪拌し，正確に2.5分後にその混合液より1白金耳宛をとつて別の肉汁培養基に移し37°C 48時間培養後，その肉汁の溷濁より菌の生死を判定する。爾後一定時間毎に混合液中より別の肉汁に移殖し同様に菌の生死をみた。

その実験結果は次の第1表及び第2表の如くである。

第1表は供試菌の実測値が全く未知数であつたので，石炭酸溶液は1：100及び1：200のもの，サリノール溶液は 1:100，1:250，1:500，1: 1000 稀釈のものを用いた。第2表では稀釈率の区分の巾を狭くして

第1表 サリノール殺菌予備実験結果

殺菌剤	菌種 / 稀釈率＼作用時間	A菌 2.5(分)	5	10	15	B菌 2.5	5	10	15	C菌 2.5	5	10	15	D菌 2.5	5	10	15
サリノール	1：100	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	1：250	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	1：500	＋	＋	＋	＋	−	−	−	−	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋
	1：1000	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋
石炭酸	1：100	＋	＋	＋	＋	−	−	−	−	−	−	−	−	＋	＋	＋	＋
	1：200	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋

第2表 サリノール殺菌本実験結果総括表

殺菌剤		A菌 2.5(分)	5	10	15	殺菌剤		B菌 2.5	5	10	15
サリノール	1：250	−	−	−	−	サリノール	1：750	−	−	−	−
	1：275	−	−	−	−		1：800	−	−	−	−
	1：300	＋	−	−	−		1：850	＋	−	−	−
	1：325	＋	＋	＋	−		1：900	＋	＋	−	−
	1：350	＋	＋	＋	＋		1：1000	＋	＋	＋	＋
石炭酸	1：50	−	−	−	−	石炭酸	1：100	−	−	−	−
	1：60	−	−	−	−		1：110	＋	＋	−	−
	1：70	−	−	−	−		1：120	＋	＋	＋	−
	1：80	＋	−	−	−		1：130	＋	＋	＋	＋
	1：90	＋	＋	＋	−		1：140	＋	＋	＋	＋

殺菌剤		C菌 2.5	5	10	15	殺菌剤		D菌 2.5	5	10	15
サリノール	1：300	−	−	−	−	サリノール	1：300	−	−	−	−
	1：325	−	−	−	−		1：325	＋	−	−	−
	1：350	−	−	−	−		1：350	＋	＋	−	−
	1：375	＋	−	−	−		1：375	＋	＋	＋	−
	1：400	＋	＋	＋	−		1：400	＋	＋	＋	＋
石炭酸	1：100	−	−	−	−	石炭酸	1：50	−	−	−	−
	1：110	＋	−	−	−		1：60	−	−	−	−
	1：120	＋	＋	＋	−		1：70	＋	−	−	−
	1：130	＋	＋	＋	＋		1：80	＋	＋	−	−
	1：140	＋	＋	＋	＋		1：90	＋	＋	＋	＋

実験を行なつた。

第2表の実験結果より石炭酸係数を算出すれば次の如くである。

$$\text{A菌}=\frac{300+325}{2}\times\frac{2}{80+90}=\frac{625}{170}\fallingdotseq 3.7 \qquad \text{B菌}=\frac{900}{100}\fallingdotseq 9.0$$

$$\text{C菌}=\frac{375+400}{2}\times\frac{2}{110+120}\fallingdotseq 3.4 \qquad \text{D菌}=\frac{350}{80}\fallingdotseq 4.4$$

石炭酸係数からみても耐熱性細菌4菌種の中，B菌はサリノールに耐じて抵抗弱く，D菌は之につぎA，C菌は最も強い，又これらの菌は石炭酸に対しては大略近似している抵抗力をもつことが判つた。即ち耐熱性の最も強かつたB菌もサリノール液（有効塩素量20.94%）では800倍の稀釈液を用いても殺滅されることをみた。併し他の菌種では250倍の稀釈液を用いなければ効のないことが判つた。

2. 工場における実地殺菌実験

純粋培養した耐熱性細菌を用いて行なつた実験と比較するため，罐詰工場で最も細菌汚染の甚だしい調理台について実験した。

即ち調理台（魚の腹裂き台）に用いられている2枚の原板（250×40cm）を離し，作業終了後1枚の板の方にサリノール溶液（有効塩素量20.94%）を 1000 倍に稀釈したものを2l程注ぎ（A），他の1枚の板は対照として殺菌を行わずそのままとしておいた（B）。翌日作業前（12時間後）両方の板の表面より1 cm²，厚さ2 mm だけアルコール消毒したカミソリの刃で切取り普通寒天平板培養を行つて生菌数を調べた。培養温

第3表　サリノール稀釈溶液（1：1000）で調理台を殺菌した場合の殺菌効果

A．サリノール溶液で殺菌した場合		B．殺菌しなかつた場合	
試料番号	残存細菌数	試料番号	残存細菌数
(1)	6.2×10^3	(1)	69×10^4
(2)	12.2×10^3	(2)	126.3×10^4
(3)	14.0×10^3	(3)	572.4×10^4
(4)	23.7×10^3	(4)	761.1×10^4
(5)	38.4×10^3	(5)	$1,267.4\times10^4$
平　均	18.9×10^3	平　均	559.3×10^4

度は33°〜35°C，培養時間は48時間，A，B共に5ヶ宛試料をとつた。その結果は第3表の如くである。

この結果をみてもサリノール液の 1：1000 稀釈液では未だ相当数の残存細菌のあることが判つた。

尚罐詰工場において使用する蒸煮用木枠に黴の生ずることがあるので，この木枠120ケをサリノールの1：1000稀釈液を入れたタンクに約5分間宛浸漬し洗滌の上，乾燥した場合，15日後に黴を生じたものは120ケの中5ケに過ぎなかつた。

以上の結果によれば，サリノールの 1： 1000 稀釈溶液では特に細菌の汚染の甚だしい調理台，肉詰台の如きものでは効果が薄いことが判つたので，純粋培養について行つたと同様に1：250 稀釈液で行つたところ残存細菌数は極く少数か，殆ど見出せなかつた。併しこの場合は稍々塩素臭が強かつたので，後で清水を流したところ，その臭も少なくなつた。

要するに工場内におけるサリノール消毒においては，細菌汚染の甚だしい器具，場所には少なくとも1：250稀釈液で，細菌汚染の少ないところでは 1：1000 の稀釈液で消毒すれば，工場肉細菌汚染は減じ，罐詰の殺菌効果も向上することとなる。

要　　約

前報に引きつづき分離した耐熱性細菌の純粋培養についてサリノールによる殺菌効果を検討し，併せて罐詰工場の実際的殺菌効果もみた。その結果耐熱性の強かつた菌種もサリノール（有効塩素量 20.94 %）の1：250稀釈溶液で死滅することをみた。罐詰工場内で実際に器具を殺菌する場合，細菌の汚染の甚だしい調理台，肉詰台等は1：250稀釈液で，細菌汚染の少ない器具等では1：1000稀釈液で消毒すべきことを知つた。

文　　献

1）谷川・紀谷（1954）．北大水産彙報 5（3），299—304．
2）伝染病研究所学友会編．細菌学実習提要．475p.

漁船の環動半径の推定について

近　藤　忠　夫
（北海道大学水産学部漁船工学教室）

Estimation of the Radius of Gyration of Fishing Boats

Tadao KONDO

Abstract

The metacentric height of a ship in seagoing condition can be determined by measuring the rolling period, if the radius of gyration about a longitudinal axis through the centre of gravity could be estimated.

The radius of gyration about a longitudinal axis through the centre of gravity of a ship is generally expressed as follows:

$$k = cB$$

where　k: the radius of gyration,　B: the breadth of the ship,
c: a coefficient which varies with the kind of ship.

But this equation is too simple to obtain a reliable k-value. So the writer attempted to express the c-value as a function of the depth-breadth ratio of the ship. For that purpose, he replaced the section of ship by some simple geometrical figures, and investigated the variation of the c-values as influenced by the values of the depth-breadth ratios. Then, referring to the experimental data of actual fishing boats, he finally got the following empirical formulas of c-values for fishing boats:

for full-loaded condition: $c = 0.170n + 0.229$

for light condition: $c = 0.265n + 0.273$

where　n: the depth-breadth ratio (= D'/B),
D': the effective depth of the ship.

These formulas should be modified in future when further actual ship's data can be got.

1. 緒　　言

船の自由横揺周期とメタセンター高さとの間には次の関係がある。

$$T = 2\pi \frac{k}{\sqrt{gm}} \quad \cdots\cdots (1)$$

但し　T：自由横揺周期 (s),　g：重力による加速度 (ms^{-2}), m：メタセンター高さ (m)
k：横環動半径（船体周囲の水の影響をも含む）(m)

従つてある船の横環動半径の値が推定できれば，航行中の船の横揺周期を測定することによつて，そのときのメタセンター高さ $\overline{GM}$ の値を概算することができ，もしもこの値が計画に比してあまり小さくなりすぎておるならば，上部の貨物を下に移すなり，バラストを積むなりして重心の低下をはかることにより，復原力不足より生ずる危険を事前に防ぐことができる[1]。

筆者は船の横断面を簡単な幾何学的図形におきかえ，幅と深さとの比を変更して環動半径の値を計算し，尚主として漁船に対する実船実験の資料を参照して，漁船の横環動半径を推定するための近似式を作つた。

2. 簡單な幾何学的図形のkの値及B/Dによる變化

従来一般に船の横環動半径kは単に船幅Bにある係数を乗じたものとして

$$k = cB \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (2)$$

なる形におき，船種別に適当なcの値を推定する方法が用いられている[2)3)]。一方kはその定義より

$$k = \sqrt{I/w} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (3)$$

但し　I：重心を通る前後軸に対する二次モーメント，w：船の排水量

であつて，Iは船型及載貨状態によつて著しく変化するものであるので，同一船種に於てもcの値は非常に区々で，実用し得る値を求めることは困難である。この見地よりcの値を船の重要寸法比・肥痩係数その他のものの函数として表わした近似式も発表されているが[4)]，やや複雑にすぎる憾みがある。そこで筆者は先ずk値に最も影響が深いと思われる船幅と深さとの比B/Dを採り上げ，その変化がc値にどんな影響を及ぼすかを簡単な幾何学的図形について計算して見た。

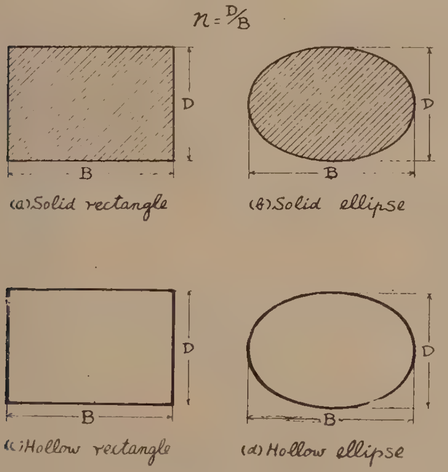


Fig. 1.　Geometrical figures

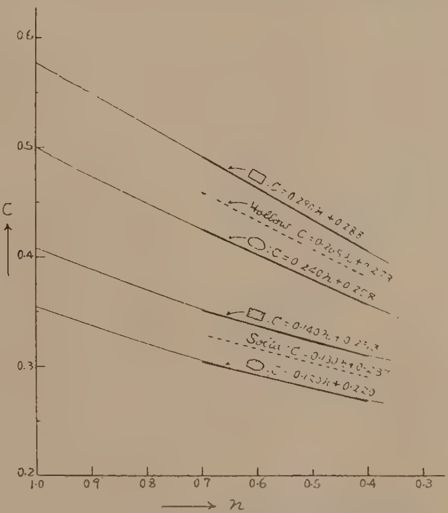


Fig. 2. c-values of geometrical figures plotted against the depth-breadth ratios

幾何学的図形としては矩形及楕円を採り，夫々中実及中空のもの (Fig. 1) につき，幅と深さとの比を1.0—2.6の範囲に変更してkを計算し，それより (2) 式のc値を求めた。但し Fig. 1(d) の中空楕円の面積及二次モーメントの計算は積分不能であるので，級数に展開して第4項までを採つた。これはB/Dの値があま

Table 1.　c-values of geometrical figures

B/D = 1/n	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6
D/B = n	1.000	0.833	0.714	0.625	0.556	0.500	0.455	0.417	0.385
(a) Solid rectangle	0.408	0.376	0.355	0.340	0.330	0.323	0.317	0.313	0.310
(b) Solid ellipse	0.354	0.325	0.307	0.294	0.286	0.280	0.275	0.271	0.268
(c) Hollow rectangle	0.577	0.529	0.495	0.469	0.449	0.433	0.420	0.409	0.400
(d) Hollow ellipse	0.500	0.458	0.429	0.407	0.390	0.377	0.366	0.358	0.351

り大きくなければ実用上差支えない。計算結果を Table 1 に，又幅・深さ比の逆数（$^{D}/_{B}=n$）を横軸に取つて，c値を曲線として表わしたものを Fig. 2 に示す。この曲線を見ると普通の船における n の値即ち n= 0.4—0.7 の範囲ではほぼ直線と見なすことができ，これを式で表わせば次の如くになる。

中実矩形に対しては　$c = 0.140n + 0.253$ ………… (3•1)

中実楕円に対しては　$c = 0.120n + 0.220$ ………… (3•2)

中空矩形に対しては　$c = 0.290n + 0.288$ ………… (3•3)

中空楕円に対しては　$c = 0.240n + 0.258$ ………… (3•4)

3. 実船との関連

さて中央横断面が矩形及楕円なる船の中央横断面係数C_mは夫々1.000及0.785である。而して漁船のC_mは0.900 見当のものが多いから，cを与える式として一応上記（3•1）—（3•4）式における矩形と楕円との平均値を取れば

中実に対しては　$c = 0.130n + 0.237$ ………… (4•1)

中空に対しては　$c = 0.265n + 0.273$ ………… (4•2)

なる式が得られる。

次に船の載貨状態と上式との関連を考えて見るに，傾向的には中実図形は満載状態に，中空図形は空艙状態に対応するものと見ることができよう。

併し実船の構造及艤装の配置或は積荷の分布状況等は非常に複雑で，簡単な図形に対する計算結果のみから，信頼し得る近似式を導くことは困難である。例えば上記の計算の基礎となつている仮定事項と実船との主な相異点をあげれば

（1）　上記の計算は中央横断面に対するcの計算値をそのまま船全体に及ぼしたのであるが，実船では前後部に行くに従つて瘠せてくるので，船全体の横断面面積係数としては中央横断面係数 C_m より相当小さい値を採るべきである。併し一方漁船の C_m の平均値として0.900を考えたが，これは満載吃水線に対する中央横断面係数であつて，二次モーメントに対する影響を考えるためには深さを上甲板まで取つたときの横断面面積係数を採るべきで，その場合は満載吃水線に対する C_m よりかなり大きくなるから，この二つの誤差は互に相殺する傾向がある。

（2）　船の深さ・巾比$^{D}/_{B}=n$の算定に用いるB，Dは船の中央における幅と深さとを採るわけであるが，前後部の横断面に対するB，Dは中央部のものとはかなり異り，従つてnの値も変つてくる。特に船首に近い所では幅が狭く深さが大きくなるので，nの値は非常に大きくなり，船全体としてのn値は単に中央部の幅及深さから計算したn値よりは遙かに大きくなる。

（3）　船の深さDは一般に龍骨から上甲板側縁までの高さを取るが，実際にはその上部に船楼や船橋などの上部構造物があり，又上甲板には舷弧（Sheer）や梁矢（camber）があるのが普通なので，$^{D}/_{B}=n$ を計算するときに用いるDは上部構造物の平均高さを加えた所謂「有効深さ」[1] を採るべきである。

（4）　横揺動半径kは船体周囲にあつて船体と共に運動する水の影響をも含んだ値であるから，単に幾何学的図形から計算したものよりは幾分大きく取らねばならない。従つて実船に対するcの値は上記の計算から求めたものに比して，ある程度大きくなつてくる。

（5）　中実図形を満載状態に，又中空図形を空艙状態に一応対応させて見たが，中実・中空ともいずれも極端な場合であつて，実船の満載及空艙状態は共にその中間にくる。従つて（4•1）式と（4•2）式との差は実際にはずつと縮まつてくる筈である。

以上の多くの相異点を考慮に入れれば，（4•1）及（4•2）の近似式はc値の大体の傾向を示すに過ぎず，数字的にはあまり信頼のおけるものではないということになるであろう。ただこの近似式を図に表わし，これに実船実験の値をプロットして見て，実船に最も良くあてはまるように式を修正して行けば，より信頼できる近似式が得られるものと考える。

4. 実船実験との比較

さてc値を与える式として一応（4•1）及（4•2）式を採り，nを横軸としてこれを表わす直線を画き，同図中に実船実験によるcの値を置点して見た（Fig. 3）。これは主として水産庁発表による漁船の実船実験成績[5]から取つたもので，載貨状態としては大部分が空艙状態に近いものである。この際nの算定に用いたDは単純な深さを採らず，有效深さD′を用いた。但し舷弧及梁矢は考慮せず，船楼・甲板室及船橋の平均高さのみを加えた。又上記資料の内，一般配置図が得られたものに対してはD′の値は大略計算できたが，配置図が入手できぬものについては，同じ船種の他船のD'/Dの平均値を求め，これを用いてD′を推定して置点した。各船種別のD'/Dの平均値は大体下記の通りであつた。

鮪延縄漁船 ：1.35

鰹鮪釣漁船 ：1.20

以西底曳網漁船 ：1.20

底曳網漁船 ：1.18

漁業取締船 ：1.20

Fig. 3には$n = D'/B$の値を実際に計算したものと，D′を推定したものとを別個の符号によつて区別してある。尚別の方面からの資料による漁船以外のものについても同図中に示しておいた。

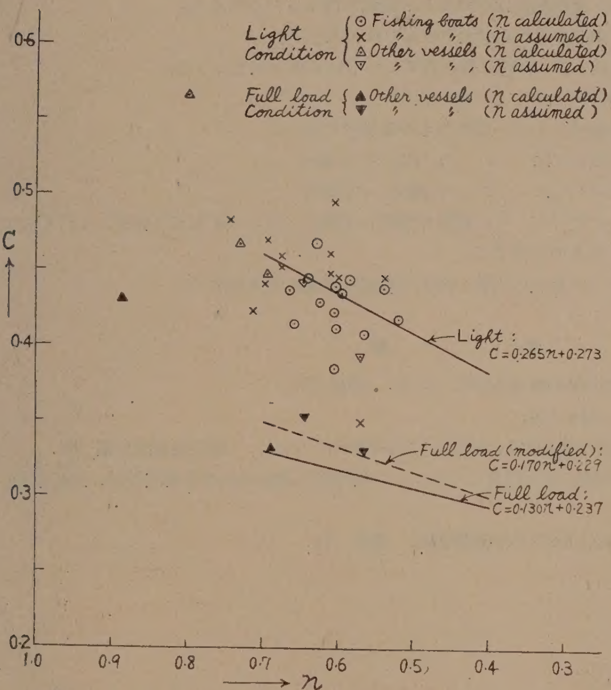


Fig. 3. c-values of actual ships plotted against the effective depth-breadth ratios

Fig. 3を見ると実船の値を示す点は非常にばらついており，容易にその平均線を求めることはできない。このように点のばらつく原因としては

（1） 実船の形状や構造が複雑であつて，簡単な深さ•幅比のみによつて整理することは無理であること。

（2） 積荷の分布状態が船によつて区々であつて，理想的な満載状態や空艙状態を実現し得ないこと。

（3） 実船実験の精度についても多少の疑問があること。

（4） 実船におけるnの値の変化の範囲が比較的狭いので，その影響がはつきり出ないこと。

等が挙げられる。併し全体を通観して見れば，空艙状態に対するc値は大体（4・2）式による直線を中心として分布しているように見受けられるので，空艙状態に対するcの近似式としては一応（4・2）式を採つておくことにする。

次に満載状態に対しては，実船実験の資料が非常に少く，僅かに四例（而も漁船以外の船）が得られたに過ぎず，又そのn値もはつきりしないものがあるので，これだけから近似式を修正することは無理である。併し（4•1）式によるcの値は明らかに過小であると思われるので，仮りにその傾斜を幾分増して Fig. 3 中の破線で示した直線のように修正したとすれば，満載状態に対するcの近似式は

$$c = 0.170\,n + 0.229 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (5)$$ となる。

5. 結　　論

計算の基礎に取つた仮定が非常に簡単であるため，これから複雑な状態の実船に対して信頼し得るc値の近似式を導くことは困難であつたが，定性的には次のことが結論し得るものと考える。

(1)　cの値は船の有効深さと幅との比D'/Bが大きいものほど大きい。

(2)　cの値は満載状態のとき最小で，空艙状態に近ずくにつれて段々大きくなる。

(3)　cの値は中央横断面係数C_mの大きいものほど大きい。

尚漁船に対するc値の暫定的な近似式として一応次のものを挙げておく。

満載状態に対しては　$c = 0.170n + 0.229$

空艙状態に対しては　$c = 0.265n + 0.273$

今後実船に対する資料が得られるに従つて，その結果を参照して漸次これらの近似式を修正して行くことにより，一層信頼し得る式が得られるものと信ずる。

最後に多くの資料を提供して下さつた東大の加藤・高木両教授に感謝の意を表する。

文　　献

1)　近藤忠夫　(1954).　航海時のGMの推定方法について．漁船 71.

2)　船舶工学便覧　(1950).　2，118-119.

3)　高田茂俊　(1952).　小型漁船の動揺性能に関する二三の資料について．造船協会論文集　85.

4)　加藤弘　(1951).　船の動揺周期の近似計算について．(昭和26年造船協会春季講演抄録．造船協会雑纂　292).

5)　水産庁漁船課　(1954).　前記(1)に対する調査資料．漁船　71.

昭和29年 11 月 1 日印刷
昭和29年 11 月 15 日発行

編集人　元　田　茂
函館市港町253　北海道大学水産学部

印刷所　第　一　印　刷
函館市恵比須町1の2

印刷人　板　垣　雄　二
函館市恵比須町1の2

発行所　北海道大学水産学部
函館市港町 2 5 3

BULLETIN
OF THE
FACULTY OF FISHERIES
HOKKAIDO UNIVERSITY

Vol. 5, No. 3

CONTENTS

FUJII, Yutaka: Chemical studies on Atka mackerel meat ······ 253

KOBAYASHI, Shinjiro & YUKI, Ryogo: Differences in catalase activity in the tissues and blood between the smolt and parr of masu, *Oncorhynchus masou* ······ 223

KONDO, Tadao: Estimation of the radius of gyration of fishing boats ······ 308

KUBO, Tatsuro: Some nitrogen compounds of blood and metamorphosis of *Oncorhynchus masou* ······ 248

OGURO, Miki: On the viscosity of soluble alginate solutions ······ 277

OHMI, Hikoei: New species of *Porphyra*, epiphytic on *Chorda Filum* from Hokkaido ······ 231

TANIKAWA, Eiichi, KAWAMINAMI, Fujio & YAGI, Tadao: Studies on the decomposition of Atka mackerel (*Pleurogrammus azonus*, "Hokke" in Japanese) meat. I. On the velocity of bacterial decomposition of Atka mackerel meat and the limit of freshness of the meat as the raw material ······ 289

——— & KIYA, Tadahiko: Studies on bacterial contamination and disinfection in canneries. I. Bacterial contamination in canneries ······ 299

——— & ———: Studies on bacterial contamination and disinfection in canneries. II. Disinfective effect of sodium hypochlorite in canneries ······ 305

UENO, Tatsuji: First record of a strange bathypelagic species, referable to the genus *Centrolophus* (Centrolophidae, Stromateiformes) from Japanese waters, with remarks on the specific differentiation ······ 240